ELEMENTS DE

MECANIQUE QUANTIQUE

TOME 1

par
E. Kartheuser
Professeur à l'Université de Liège

.

Enseignement dispensé en 3 ^{e}année :
1re Licence en Sciences Physiques
&
1re Epreuve Ingénieur Civil Physicien
45h+30h

Dactylographié par Mme Sylvia Grandjean
Secrétaire exécutive du Département de Physique

Plan du cours et Bibliographie

I Les origines de la Théorie quantique

II Systèmes quantiques simples

III Fondements de la théorie quantique

IV Les moments angulaires en théorie quantique

V Particules dans un champ de force central

VI Transitions entre états stationnaires

VII Introduction à la théorie quantique non-relativiste des systèmes de particules identiques

VIII Introduction à la théorie quantique de la diffusion par un potentiel

VIII.1. Section efficace de diffusion

(VIII.1.1) Section efficace différentielle dans le système du laboratoire

(VIII.1.2) Interprétation classique et loi de Rutherford

VIII.2. Traitement stationnaire

(VIII.2.1) Equation intégrale de la diffusion et solution “approchée” : “Approximation de Born”

(VIII.2.2) Le règle d’Or de Fermi et l’approximation de Born

(VIII.2.3) Méthode des ondes partielles

Livres de référence

- J.L. Basdevant, Mécanique quantique, ellipses, 1986.
- J. Hladik, Mécanique quantique, éditions Masson, Paris, 1997.

Bibliographie

- D. Blokintsev, Principes de mécanique quantique, éditions Mir, Moscou, 1981.
- J.M. Lévy-Leblond, F. Balibar, Quantique. Rudiments, Inter-Editions, Paris, 1984.
- Cl. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique quantique, tomes I & II, Hermann, 1980.
- E. Merzbacher, Quantum Mechanics, John Wiley, 3rd ed., 1998.
- S. Gasiorowicz, Quantum Physics, John Wiley, 1997.
- L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Quantum Mechanics, Pergamon Press, 3rd ed., 1981.
- V.K. Thankappan, Quantum Mechanics, John Wiley, 2nd ed., 1993.
- A.B. Wolbarst, Symmetry and Quantum Mechanics, Van Nostrand Reinhold Comp., 1977.
- W. Louisell, Radiation and noise in Quantum Electronics, McGraw-Hill, 1964.
- A.Z. Capri, Nonrelativistic Quantum Mechanics, Benjamin/Cummings, 1985.
- J.J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Benjamin/Cummings, 1985.
- W. Greiner, B. Müller, Quantum Mechanics, vol. I & II, Hermann, 1980.
- T. Fliessbach, Quantenmechanik, Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- R.W. Robinett, Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1997.

Travaux dirigés : 30h

Il me semble que cette partie du cours est primordiale pour une bonne compréhension de la mécanique quantique. Dans ce but, les huit chapitres contiennent de nombreux exercices résolus, ainsi qu’une série de problèmes non résolus, avec suggestions et réponses finales. Ces travaux dirigés exigent de l’initiative de la part de l’étudiant, qui doit d’abord, sans autre aide, tenter de résoudre des problèmes proposés. Les séances de répétitions sont alors consacrées à aider l’étudiant à surmonter les difficultés qu’il a rencontrées dans la résolution des problèmes.

Chapitre I :

Chapitre I

Les origines de la Théorie quantique

I.1 Avant-propos

La physique de la fin du XIXe siècle était communément nommée "Physique classique". Elle reposait sur deux disciplines fondamentales : la *Mécanique rationnelle* et la *théorie électromagnétique de Maxwell*. La mécanique rationnelle associée à la mécanique statistique "classique" conduisait à la "*thermodynamique*", tandis que la théorie électromagnétique jointe à la mécanique rationnelle commandait l'"*électricité*" et l'"*optique*". La physique classique semblait donc constituer un édifice achevé et inébranlable.
Cependant, dès le début du XXe siècle, les conceptions fondamentales de la physique subirent, à deux reprises, d'importantes modifications :

1. Les premières apparurent dès le premier mémoire d'Einstein en 1905 sur la théorie de la relativité. Celle-ci nous forçait à renoncer à la notion de *temps* et *espace absolu* et conduisait rapidement à l'équivalence de la masse et de l'énergie. Les fondements les plus solides de la physique classique, à savoir les notions de causalité et de déterminisme absolu restaient cependant inchangés par la relativité.
2. Par contre, le rejet des notions de *causalité* et de *déterminisme absolu* par la *mécanique quantique* moderne et leur remplacement par une *théorie probabiliste* devait, sans conteste, constituer un bouleversement beaucoup plus profond. Celui-ci ne devait pas, du reste, apparaître immédiatement et, pendant une quinzaine d'années, on devait chercher à interpréter les faits nouveaux dans le cadre d'une théorie presque classique, l'ancienne mécanique quantique qui, en dépit de brillants succès au départ, dût finalement être abandonnée totalement.

Afin de comprendre l'origine et la portée de la nouvelle mécanique, nous allons brièvement rappeler et analyser, d'un point de vue moderne, l'essentiel des *expériences fondamentales* qui obligèrent les physiciens à renoncer à la mécanique classique. Auparavant, il est utile de retracer, dans les grandes lignes, le développement des *conceptions classiques* concernant la *structure de la matière* et la *nature de la lumière* et de faire le point sur la situation au moment même où sont apparues ces expériences.

I.2 Les concepts de la physique classique

I.2.1 Structure corpusculaire de la matière

La conception[1] de la physique classique d'une structure corpusculaire de la matière, formulée dans l'antiquité par les philosophes grecs et latins, ne pouvait faire aucun progrès aussi longtemps qu'elle restait purement spéculative. En fait, les notions d'atome et de molécule n'ont commencé à se préciser qu'à partir des travaux expérimentaux et théoriques des physiciens et chimistes des 17e et 18e siècles.
D'une part, Lavoisier créait la chimie par l'introduction des notions de composition et décomposition chimiques et la découverte des corps simples. Puis, la loi des proportions définies de Proust et celle des proportions multiples de Dalton amenèrent ce dernier à formuler l'hypothèse des atomes (1808).
D'autre part, la loi de compressibilité isotherme des gaz, découverte par Boyle (1660) et Mariotte (1675), fut expliquée par Daniel Bernoulli (1730), comme résultant de l'agitation thermique des molécules du gaz. Il fonda ainsi la théorie cinétique des gaz.
Vers 1810, Gay-Lussac montra que le coefficient de dilatation thermique d'un gaz à pression constante est indépendant de la nature chimique de ce gaz. Ces résultats conduisirent Avogadro (1811) à formuler sa célèbre hypothèse : des volumes égaux de différents gaz placés dans les mêmes conditions de température et de pression contiennent un même nombre de molécules. Il en résulte la notion de poids atomique, de poids moléculaire et de mole. Le nombre de molécules dans une mole N_A est appelé "nombre d'Avogadro". Le développement ultérieur de la mécanique statistique par Maxwell, Gibbs et Boltzmann et la découverte de la radioactivité ont suscité des méthodes nombreuses et variées pour déterminer expérimentalement le nombre d'Avogadro. La concordance des résultats obtenus établit la réalité indiscutable des molécules. De plus, la connaissance du nombre d'Avogadro

$$N_A = (6.022045 \pm 0.000031) \times 10^{23} \text{ molécules par mole}$$

a permis d'atteindre les grandeurs moléculaires. Ainsi, la masse d'un atome, de poids atomique A, est

$$\frac{A}{N_A} = 1.660565 \times 10^{-24} \text{A gr.}$$

le volume moléculaire vaut $\frac{V}{N_A}$, V étant le volume d'une mole en phase condensée, ou approximativement le quart du volume $\frac{b}{N_A}$ intervenant dans l'équation d'état de Van der Waals[2]

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

On trouve ainsi un diamètre des molécules de l'ordre de grandeur $(\frac{V}{N_A})^{\frac{1}{3}}$ c.-à-.d. de l'ordre de quelques Angströms ($1\mathring{A} = 10^{-10}$m). Ces dimensions ont d'ailleurs éte atteintes directement par l'étude de la diffraction des rayons X, qui a permis de mesurer avec précision

[1] Pour une étude détaillée, voir p.ex. E. Chpolski, Physique atomique, Tome I (Editions de Moscou, 1974).

[2] Voir chapitre IV du cours de physique statistique.

les distances interatomiques et de fixer la structure des molécules aussi bien que celle de la maille élémentaire des cristaux.
Enfin, le développement des idées concernant la structure de l'atome peut être résumé par les points suivants :

a) La charge élémentaire d'électricité

Référant au travail de Faraday relatif à l'électrolyse, Hermann von Helmholtz (1881) affirmait :

> *"Si nous acceptons l'hypothèse que les substances élémentaires sont composées d'atomes, nous ne pouvons pas échapper à la conclusion que l'électricité est aussi divisée en portions élémentaires qui se comportent comme des atomes d'électricité."*

Pour expliquer les lois de l'électrolyse de Faraday et les écarts aux lois de Raoult et Van t'Hoff, observés pour les électrolytes, Arrhénius imagina (1887) l'existence d'ions dont la charge est égale à un multiple entier d'une charge élémentaire. La valeur de celle-ci est le quotient du Faraday, $F = 96484.56 \pm 0.27$ Coulomb, par le nombre d'Avogadro,

$$\begin{aligned} e = \frac{F}{N_A} &= (1.6021892 \pm 0.0000046) \times 10^{-19} \text{ Coulomb} \\ &= 4.80326 \times 10^{-10} \text{ stat.Coulomb (u.e.s.)} \end{aligned}$$

b) La découverte de l'électron

Hittorf (1869) découvre les rayons cathodiques et Perrin (1893) démontre que ceux-ci se composent de charges négatives. En 1899, J.J. Thomson mesure le rapport $\frac{e}{m_0}$ des particules dans les rayons cathodiques en étudiant leur déflexion par un champ électrique et un champ magnétique. Comme il trouve que ce rapport est indépendant de la nature de la cathode, il conclut que les rayons cathodiques sont constitués de faisceaux de particules élémentaires, les "électrons" que l'on trouve dans chaque atome.
C'est Faraday (1862) qui, le premier, examine l'effet d'un champ magnétique sur les raies spectrales du sodium[3], mais il n'observe aucun effet. Par contre, en 1896, Zeeman répète l'expérience avec une meilleure résolution et découvre la séparation de la raie D du sodium en deux raies lorsqu'un champ magnétique intense est appliqué. H.A. Lorentz suggère que ces raies sont polarisées. La différence de fréquence associée à ces raies est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique et au rapport $\frac{e}{m_0}$. Nous voyons donc que la découverte de Thomson avait été anticipée par Zeeman et Lorentz.
En 1909, Millikan détermine la charge des ions gazeux en mesurant la vitesse de chute de gouttelettes d'huile microscopiques soumises ou non à l'action d'un champ électrique. Il trouve que la charge des gouttelettes est un multiple entier d'une charge élémentaire égale, aux erreurs expérimentales près, à celle que l'on déduit de l'électrolyse.
De $\frac{e}{m_0}$ et de e, il résulte que la masse m_0 de l'électron est 1836 fois plus petite que celle de l'atome d'hydrogène ($m_0 = 9.109534 \times 10^{-31}$kg). Un calcul approché du rayon r_0 de

[3] dont une étude quantique approfondie se trouve au chapitre V.

l'électron peut être effectué de la manière suivante : si l'on considère que toute la masse de l'électron est d'origine électromagnétique, on peut écrire suivant la relativité restreinte

$$m_0c^2 = W$$

où W est l'énergie électrostatique de l'électron. Si l'on admet, comme Abraham et Lorentz, que l'électron est une sphère chargée uniformément en volume, on trouve[4] que W est de l'ordre de grandeur

$$\begin{aligned} W &\simeq \frac{e^2}{r_0} \qquad \text{et} \\ r_0 &= \frac{e^2}{m_0c^2} = 2.817938 \times 10^{-13}\text{cm} \end{aligned}$$

Notons que la même longueur r_0, appelée "*rayon classique de l'électron*" se trouve également dans la formule de Rayleigh

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_0^2$$

donnant la section efficace de diffusion de la lumière selon l'électromagnétisme classique[5]. La quantité $r_0 = \frac{e^2}{m_0c^2}$ est donc une longueur fondamentale de la nature.

c) La découverte du noyau

C'est Goldstein qui, en 1886, découvre les rayons positifs[6]. Thomson mesure le rapport $\frac{e}{M}$ de ces rayons et trouve que M est sensiblement égal à la masse de l'atome entier. Une autre étape importante est la découverte de la radioactivité par Becquerel. Trois types de radiations sont identifiés : rayons α (noyaux d'hélium), rayons β (électrons) et rayons γ (radiation électromagnétique).

Rutherford et ses collaborateurs[7] effectuent des mesures de diffusion d'un faisceau de particules α par une mince feuille d'or. Ils observent une diffusion sous des *angles appréciables*, qui ne peut s'expliquer que par le choc de particules α avec des noyaux de dimension très petite ($\sim 10^{-15}$m) et de masse sensiblement égale à celle de l'atome (les électrons sont beaucoup trop légers).

---

[4] Voir calcul détaillé dans les notes d'exercices de ce chapitre.

[5] Voir p.ex. F.H. Read, "Electromagnetic Radiation" (Ed. J. Wiley, 1980) p. 228 et cours de Physique théorique, 2ème candidature.

[6] Rayons composés de noyaux chargés positivement.

[7] Voir p.ex. un exposé détaillé dans "Physique atomique", E. Chpolski, Tome I, p. 84.

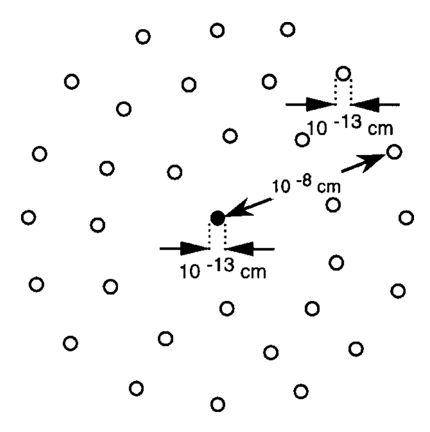


Fig. I.1 : *Modèle de l'atome de Rutherford : noyau de charge Ze ; Z électrons chacun de charge $-e$*

En effet, le nombre et la distribution angulaire des particules diffusées s'interprètent parfaitement si l'on admet que le noyau est ponctuel, doué de presque toute la masse de l'atome et que la seule énergie qui entre en jeu est l'interaction coulombienne entre les charges $+2e$ de la particule α et $+Ze$ du noyau. Cependant, les écarts observés pour les grands angles de déflexion et pour une énergie incidente suffisante, montrent que des forces nucléaires entrent en jeu à très courte distance. Rutherford estime ainsi le rayon des noyaux à environ 10^{-13}cm. En particulier, la valeur expérimentale de Z ainsi obtenue coïncide bien avec le *numéro atomique* résultant de la classification périodique des éléments.
Rutherford établit ainsi un modèle de l'atome (voir figure I.1) composé d'un noyau lourd de charge Ze entouré de Z électrons dont chacun possède une charge $-e$. Ce modèle remplace celui de Thomson, qui supposait que la charge positive de l'atome était distribuée sur l'entièreté du volume atomique.
Ces dernières décennies, les accélérateurs de particules ont permis de mettre en évidence tout un monde de particules élémentaires[8]. Cependant, la grande majorité de ces particules sont instables et se désintègrent en des particules stables : le proton p, l'électron e, le neutrino électronique ν_e, le neutrino muonique ν_μ et le photon γ (ainsi que les antiparticules correspondantes $\bar{p}$, $\bar{e}$, $\bar{\nu}_e$, $\bar{\nu}_\mu$). Le tableau I montre les caractéristiques de quelques particules élémentaires.

[8]Voir cours de Physique nucléaire et subnucléaire.

Tableau I.1

Caractéristiques de quelques particules élémentaires

	Particules	Masse m (meV)	Charge (e)	Spin ($\hbar$)	Vie moyenne (s)
Photons	γ	0	0	1	∞
Neutrino électronique	ν_e	0	0	$\frac{1}{2}$	∞
Neutrino muonique	ν_μ	0	0	$\frac{1}{2}$	∞
Electron	e	$0,51$	-1	$\frac{1}{2}$	∞
Muon	μ	$105,66$	-1	$\frac{1}{2}$	$2,20 \times 10^{-6}$
Pions	π^+	$139,57$	$+1$	0	$2,60 \times 10^{-8}$
	π^0	$134,96$	0	0	$0,84 \times 10^{-16}$
	π^-	$139,57$	-1	0	$2,60 \times 10^{-8}$
Kaons	K^+	$493,71$	$+1$	0	$1,24 \times 10^{-8}$
	K^-	$493,71$	-1	0	$1,24 \times 10^{-8}$
	K^0_S	$497,70$	0	0	$0,89 \times 10^{-10}$
	K^0_L	$497,70$	0	0	$5,18 \times 10^{-8}$
Proton	P	$938,28$	$+1$	$\frac{1}{2}$	∞
Neutron	n	$939,57$	0	$\frac{1}{2}$	918 ± 14
Λ-hypéron	Λ^0	$1115,60$	0	$\frac{1}{2}$	$2,58 \times 10^{-10}$
Σ-hypérons	Σ^+	$1189,37$	$+1$	$\frac{1}{2}$	$0 \times 80 \times 10^{-10}$
	Σ^0	$1192,48$	0	$\frac{1}{2}$	$< 1 \times 10^{-14}$
	Σ^-	$1197,35$	-1	$\frac{1}{2}$	$1,48 \times 10^{-10}$
Ξ-hypérons	Ξ^-	$1321,29$	-1	$\frac{1}{2}$	$1,65 \times 10^{-10}$
	Ξ^0	$1314,9$	0	$\frac{1}{2}$	$2,96 \times 10^{-10}$
Ω-hypérons	Ω^-	$1672,2$	-1	$\frac{3}{2}$	$1,3 \times 10^{-10}$
ψ-particules	ψ_1	3095	0	1	$0,9 \times 10^{-20}$
	ψ_2	3684	0	1	$0,3 \times 10^{-20}$

La classification périodique des éléments chimiques montrait, en outre, que les électrons devaient s'organiser en "*couches*" à l'intérieur de l'atome. Cependant, les lois de la physique classique restaient impuissantes à expliquer la stabilité dynamique de l'édifice atomique : les électrons étant en mouvement accéléré devaient rayonner de l'énergie, d'après la théorie de Maxwell, et tomber finalement sur le noyau. Il est à remarquer que les distances des électrons entre eux ou avec le noyau sont quelque cent mille fois supérieures aux rayons des particules. On fut ainsi amené à penser qu'il devrait être possible, à un très haut degré d'approximation, de traiter le problème du mouvement des électrons autour du noyau en considérant toutes les particules comme ponctuelles. C'est effectivement ce que la mécanique quantique devait permettre de vérifier ultérieurement[9].

[9]Dans l'étude du noyau proprement dit, il ne sera évidemment plus possible de regarder encore celui-ci comme ponctuel, mais on sera alors amené à considérer que le noyau est, lui aussi, constitué de particules ponctuelles (protons et neutrons) se mouvant selon les lois de la mécanique quantique primitivement établies dans l'étude de la physique atomique. Il n'est pas sûr que, dans ce cas, l'hypothèse ponctuelle soit aussi justifiée que pour l'atome, mais il serait hors de propos d'en discuter ici.

Mais, *du point de vue classique, la situation n'était ainsi guère améliorée, car la chute des électrons sur le noyau subsistait*, Lorentz ayant montré que la force de freinage que subit un électron acceléré, par suite de l'énergie électromagnétique qu'il rayonne, est, en première approximation, indépendante du rayon de cette particule [10].

I.2.2 Nature ondulatoire de la lumière

Le *caractère ondulatoire* de la lumière a été clairement mis en évidence par de nombreuses expériences d'interférence et de diffraction (Fresnel, Young, Huyghens), qui semblaient écarter définitivement la théorie corpusculaire de Newton. La *nature électromagnétique* de la lumière fut prévue théoriquement par Maxwell et vérifiée expérimentalement par Hertz, qui reproduisit la plupart des expériences de l'optique (réflexion, réfraction, interférences, polarisation) avec des ondes électromagnétiques de quelques décimètres de longueur d'onde.
Nous savons que les champs électrique $\vec{E}(\vec{r},t)$ et magnétique $\vec{B}(\vec{r},t)$ de l'onde électromagnétique satisfont aux équations de Maxwell, qui s'écrivent (dans le cas du vide)

$$\vec{\nabla}\Lambda\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \tag{I.1}$$

$$\vec{\nabla}\Lambda\vec{B} = \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \tag{I.2}$$

où c est la vitesse de la lumière[11]. En utilisant l'identité vectorielle

$$\vec{\nabla}\Lambda(\vec{\nabla}\Lambda\vec{A}) = -\nabla^2\vec{A} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla}.\vec{A})$$

et le résultat

$$\vec{\nabla}.\vec{E} = 0$$

on obtient de (I.1) et (I.2)

$$\nabla^2\vec{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t} = 0 \tag{I.3}$$

et une relation similaire pour $\vec{B}$ dont la solution vaut

$$\vec{E}(\vec{r},\vec{t}) = Re\left\{\vec{E}_0\ e^{-i(\omega t - \vec{k}.\vec{r})}\right\} \tag{I.4}$$

[10] Voir F.H. Read, "Electromagnetic Radiation" (Ed. J. Wiley, 1980), p.53
[11] $c^2 = (\mu_0\varepsilon_0)^{-1}$ en unités MKS où μ_0 et ε_0 sont respectivement la perméabilité magnétique et la constante diélectrique du vide.

avec

$$\mid \vec{k} \mid = \frac{\omega}{c} \tag{I.5}$$

Les champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ se propagent donc avec une vitesse constante c suivant le vecteur d'onde $\vec{k}$; avec la fréquence[12]angulaire $\omega = 2\pi\nu$ et dont la longueur d'onde est donnée par

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{c}{\nu} \tag{I.6}$$

En physique classique, la *théorie corpusculaire de Newton*, basée sur l'équation du mouvement

$$\vec{F} = m\frac{d\vec{v}}{dt} \tag{I.7}$$

et la *théorie électromagnétique* (à caractère ondulatoire) sont couplées par la loi de Lorentz qui affirme qu'une particule de charge q se déplaçant dans un champ magnétique $\vec{B}$ et un champ électrique $\vec{E}$ avec une vitesse $\vec{v}$, est soumise à une force

$$\vec{F} = q \left\{ \vec{E} + \frac{\vec{v}\Lambda\vec{B}}{c} \right\} \tag{I.8}$$

Enfin, la mesure de la vitesse de la lumière

$$c = 2.99792456 \times 10^8 \text{ m/sec}$$

(dans le vide) a montré que celle-ci ne dépendait pas des vitesses de la source et de l'observateur. L'incompatibilité de ce résultat avec la cinématique de Galilée a conduit Einstein à rejeter cette dernière et à construire une nouvelle cinématique dans laquelle l'invariance de la vitesse de la lumière est considérée comme un axiome fondamental. Plus généralement, Einstein a admis que, non seulement la vitesse de la lumière dans le vide, mais toutes les lois de la physique, sont les mêmes dans tous les référentiels galiléens . Tel est le postulat de la théorie de la *relativité restreinte.*
Nous nous bornerons à rappeler ici que selon cette théorie, un corps de masse m_0, animé d'une vitesse $\vec{v}$, possède une énergie W et une impulsion (ou quantité de mouvement) $\vec{p}$ donnés par les relations

$$W = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2 \left(1 + \frac{3}{4}\frac{v^2}{c^2} + \cdots \right) \tag{I.9}$$

[12]Les fréquences ν pouvant varier depuis des valeurs très basses utilisées en radar ou en radioastronomie en passant par le visible jusqu'aux valeurs élevées qui correspondent aux rayons X ou rayons γ.

$$\vec{p} = \frac{m_0\vec{v}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = m_0\vec{v}\left(1+\frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}+\cdots\right) \tag{I.10}$$

où m_0c^2 est l'énergie de repos du corps. Pour un électron, cette énergie vaut 511003 eV, c'est-à-dire environ un demi-million d'électron-volts $\sim 0,511$ MeV. Dans les développements précédents, on reconnaît les corrections relativistes[13] de l'énergie cinétique $\frac{1}{2}m_0v^2$ et de la quantité de mouvement $m_0\vec{v}$. Ces corrections sont de l'ordre de

$$\frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2} = \frac{\frac{1}{2}m_0v^2}{m_0c^2} = \frac{\text{énergie cinétique (en électron-volts)}}{0,511\ 10^6}$$

Ainsi, pour un électron dont l'énergie cinétique vaut 5000 électron-volts, ces corrections sont de l'ordre de 1% ($\frac{v}{c} \sim 0.1$).
En combinant les équations (9) et (10), on peut encore écrire :

$$W^2 = p^2c^2 + (m_0c^2)^2 \tag{I.11}$$

et

$$\vec{p} = \frac{W\vec{v}}{c^2} \tag{I.12}$$

Ainsi, pour des corpuscules dont la vitesse approche celle de la lumière, on a sensiblement $p = \frac{W}{c}$.

I.2.3 Le déterminisme de la physique classique

Toute la physique classique, et en particulier toutes les interprétations de phénomènes expérimentaux que nous venons de rappeler, reposent sur un postulat fondamental qu'on a longtemps admis implicitement, tant la chose paraissait naturelle et, pour ainsi dire, évidente. Selon ce postulat, *toutes les grandeurs physiques qui caractérisent l'état d'un système sont mesurables, en principe, avec une précision aussi grande que l'on veut et l'évolution du système obéit à un déterminisme rigoureux.*
Certes, toute mesure est toujours entachée d'une erreur expérimentale qu'il est impossible de supprimer complètement. Cependant, on peut imaginer des appareils de mesure de plus en plus précis et la physique classique n'impose aucune borne à une précision toujours croissante. Il est donc naturel de dire, qu'à un instant donné, les grandeurs caractérisant l'état d'un système ont des valeurs données, puisque ces valeurs peuvent être effectivement mesurées avec une précision que rien ne limite, en principe.
Enfin, si l'état du système est parfaitement défini, on admet aisément que son évolution ultérieure soit, elle aussi, parfaitement définie.

[13] Ces corrections ont été vérifiées expérimentalement, par exemple pour des rayons cathodiques rapides (voir cours Electron, Atomes, Molécules).

Nous allons voir que l'existence de certains phénomènes expérimentaux bouleverse complètement ces notions. Ainsi, il ne sera plus possible de mesurer simultanément la position et la vitesse d'un corpuscule avec une précision illimitée ; la notion de trajectoire perdra ainsi sa signification fondamentale précise, ne restant qu'une approximation valable à l'échelle macroscopique, et l'évolution d'un système quelconque sera gouvernée par des lois de probabilité au lieu d'obéir à un déterminisme absolu.

I.3 Ondes électromagnétiques et quanta de lumière

Dans le présent paragraphe, nous discuterons brièvement[14] les événements significatifs qui ont conduit à la quantification des ondes électromagnétiques. Nous montrerons que les quanta de lumière ou "*photons*" qui résultent de cette quantification *possèdent à la fois un caractère ondulatoire et corpusculaire.* Nous verrons qu'un photon est un paquet d'ondes qui comprend à la fois des interactions du type ondulatoire et corpusculaire.

I.3.1 Le rayonnement thermique

Historiquement, le rayonnement thermique ou encore *rayonnement du corps noir* apportait la première preuve irréfutable de l'échec de la physique classique.

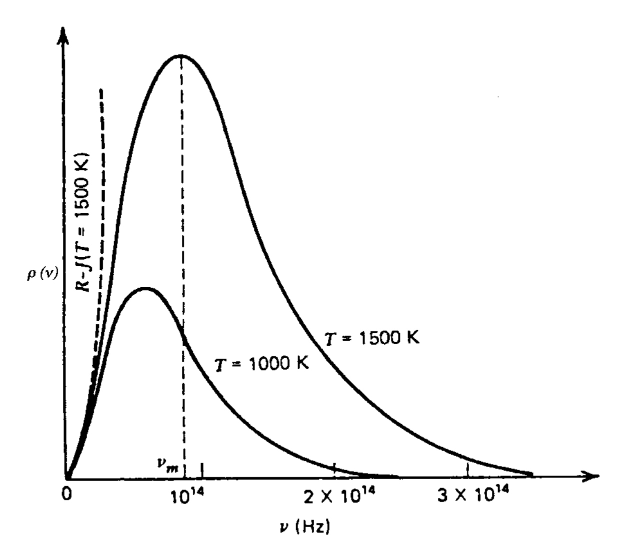


Fig. I.2 : *Densité spectrale d'énergie $\rho(\nu)$ du "rayonnement du corps noir" en fonction de la fréquence pour $T = 1000$ K et $T = 1500$ K. La courbe en traits interrompus représente le résultat classique de Rayleigh-Jeans*

Un corps (idéalement un corps noir qui est entièrement absorbant pour les ondes électromagnétiques qu'il reçoit et dont le pouvoir émissif est le plus grand à une température donnée) chauffé à une température T, émet un rayonnement isotherme dont la densité spectrale [15] d'énergie

[14] L'étudiant trouvera une étude expérimentale et une discussion détaillée de la plupart de ces phénomènes dans le cours de Physique générale ou dans un ouvrage de physique atomique, p.ex. B. Gagnac et J.C. Pebay-Peyroula, "Physique atomique" (Dunod, Paris, 1971).

[15] Densité par intervalle de fréquence $\Delta\nu$.

$\rho(v)$ est donnée pour deux températures à la figure I.2. Ce rayonnement forme un spectre[16] continu, c'est-à-dire réparti de façon continue en fonction de la fréquence ν des ondes électromagnétiques émises.
Wien [17] proposait une forme empirique pour la densité spectrale d'énergie en fonction de la longueur d'onde $\lambda = \frac{c}{\nu}$:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{ae^{-\frac{b}{\lambda T}}}{\lambda^5} \tag{I.13}$$

et le déplacement du maximum de la courbe :

$$\lambda_m.T = \text{constante} \tag{I.14}$$

où λ_m est la longueur d'onde associée au maximum de $\rho(\lambda, T)$ pour une température donnée.
On peut considérer un corps rayonnant comme composé d'un grand nombre ($\sim 10^{23}$) d'oscillateurs harmoniques : comme les particules oscillantes (ions) sont chargées, elles émettent un rayonnement électromagnétique. Dans le cas d'une cavité creusée dans le "corps noir", la densité spectrale d'énergie électromagnétique à l'intérieur de la cavité est égale à la densité spectrale d'énergie des oscillateurs atomiques (situés aux parois de la cavité) lorsque l'*équilibre thermodynamique* est atteint.
En vertu de la théorie classique, (le théorème d'équipartition de l'énergie[18]) la valeur moyenne statistique de l'énergie d'un oscillateur linéaire de fréquence angulaire ω

$$\langle\langle H \rangle\rangle = \langle\langle \frac{p_x^2}{2m} \rangle\rangle + \frac{1}{2} m\omega^2 \langle\langle x^2 \rangle\rangle \tag{I.15}$$

vaut

$$\langle\langle H \rangle\rangle = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T = k_B T \tag{I.16}$$

où k_B est la constante de Boltzmann.
Or la densité spectrale d'énergie à une température donnée est égale au nombre d'oscillateurs dont la fréquence se trouve dans l'intervalle $[\nu, \nu + d\nu]$ [19]

$$g(\nu)d\nu = 2\frac{4\pi\nu^2}{c^3} d\nu \tag{I.17}$$

[16] Voir p.ex. O. Lummer und E. Pringheim, "Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft" 1, 23, 215 (1899) ; 2, 163 (1900).
[17] W. Wien, Ann. Physik 58, 662 (1896).
[18] Voir démonstration rigoureuse dans le cours de Mécanique statistique (Chapitre IV).
[19] Voir cours de Physique théorique de 2ème candidature. Ce nombre est facile à dénombrer à partir d'un raisonnement développé à partir de la théorie des gaz monoatomiques (Mécanique statistique chapitre II) : $g(k)dk = 2.\frac{V}{(2\pi)^3}.4\pi k^2 dk$ (le facteur 2 provient des deux directions possibles du vecteur de polarisation ; $V = 1$).

multipliée par l'énergie moyenne d'un oscillateur $\langle\langle H\rangle\rangle$. D'où

$$\rho(\nu, T) = k_B T \; 2 \, \frac{4\pi\nu^2}{c^3} \tag{I.18}$$

C'était le traitement classique de Rayleigh-Jeans[20].
La figure I.2 montre clairement la divergence du traitement classique à haute fréquence. Ce désaccord entre théorie et expérience avait tellement affecté les physiciens en ce moment que la loi (I.18) porte encore le nom de "*catastrophe ultra-violette*". En 1901, Max Planck[21] proposa une explication du rayonnement isotherme. Il postula que les oscillateurs du champ électromagnétique étaient *quantifiés* de la même manière que des oscillateurs mécaniques[22] :

1. L'échange d'énergie entre atomes et radiation, c'est-à-dire la quantité d'énergie émise ou absorbée par un oscillateur est proportionnelle à la fréquence de celui-ci

$$\Delta\varepsilon = h\nu \tag{I.19}$$

2. Un oscillateur ne peut posséder une énergie quelconque mais doit occuper un état discret d'énergie

$$\varepsilon_n = nh\nu \tag{I.20}$$

au-dessus d'une certaine valeur fixe.

Ici, n est un nombre entier ou égal à zéro. La constante h porte le nom de *constante de Planck*. En appliquant ces postulats, Planck[23] trouve pour l'énergie moyenne par oscillateur la quantité $h\nu(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1)^{-1}$ au lieu de $k_B T$, et finalement la *loi de Planck* :

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \tag{I.21}$$

En comparant à l'expérience, Planck obtenait pour h la valeur $h = 6.55\ 10^{-27}$erg.s. Une valeur plus précise et aujourd'hui admise est[24] :

$$h = 6.626196.10^{-27}\,\text{erg. sec.} \sim 6.626196.10^{-34}\,\text{J.s}$$

Les postulats de Planck sont à la base de la théorie quantique du rayonnement, qui a été complétée par une idée géniale d'Einstein. Il assimile le rayonnement isotherme à un

[20] Lord Rayleigh, Phil. Mag. 49, 539 (1900).
[21] M. Planck, Ann. Physik 4, 553 (1901).
[22] Voir Mécanique statistique, chapitre II.
[23] Voir exercices au cours de Physique théorique, 2ème candidature.
[24] Voir p.ex. B.N. Taylor, W.H. Parker and D.N. Langenberg, "Rev. of Modern Physics" 41, 375 (1969).

gaz de particules d'énergie $\varepsilon = h\nu$, qu'il appelle *Lichtquanten* (quanta de lumière) et qui portent aujourd'hui le nom de "photons"[25].
En conclusion, afin de rendre compte de ces expériences, on a été forcé de remplacer l'image classique d'un *continuum d'états d'oscillateurs par un ensemble discret d'états quantiques.*

I.3.2 Chaleur spécifique d'un solide

La figure I.3 montre les mesures de chaleur spécifique $\frac{c_v}{c_\infty}$ de l'aluminium en fonction de la température (cercles).

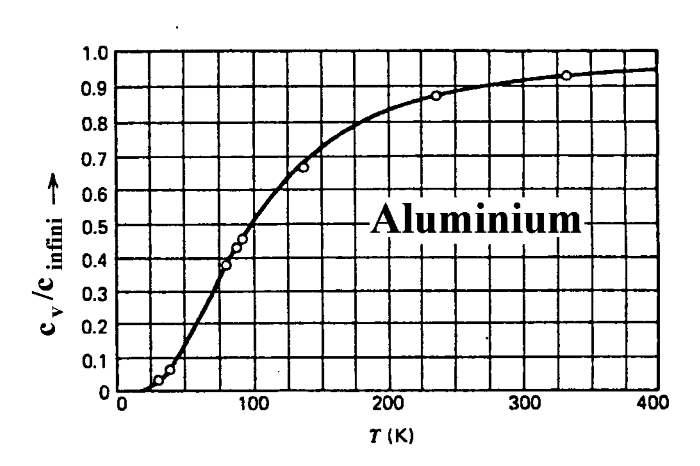


Fig. I.3 : *Mesures (cercles) et courbe théorique (trait continu : modèle de Debye) de la chaleur spécifique (en unités réduites) de l'aluminium en fonction de la température*

Aux basses températures, nous observons une dépendance en T^3, tandis qu'à haute température c_v tend vers une constante c_∞. En considérant le solide comme un ensemble d'un grand nombre d'oscillateurs (à 3 dimensions : x, y, z), la mécanique statistique classique fournit à nouveau comme énergie interne par mole :

$$U = 3N_0\langle\langle H\rangle\rangle = 3N_0 k_B T$$

On en déduit une chaleur spécifique

$$c_\infty = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = 3N_0 k_B \tag{I.22}$$

N_0 est le nombre d'Avogadro et $R = N_0 k_B$ est la constante des gaz parfaits ; $R = 8.314\ 10^7\,\text{erg.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8,314\,\text{J.K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$ indépendante de la température[26], contrairement à l'expérience. En appliquant les postulats de Planck (Section A), Einstein[27] et Debye[28] ont obtenu un accord excellent entre leur modèle théorique[29] et l'expérience.

[25] Voir Mécanique statistique, chapitre III.
[26] C'est la loi de Dulong et Petit qui est uniquement valable à très haute température.
[27] A. Einstein, Ann. Physik 22, 180 (1907).
[28] P. Debye, Ann. Physik 39, 789 (1912).
[29] Voir exercices de Mécanique statistique et cours d'Etat solide.

I.3.3 L'effet photoélectrique

Lorsqu'on éclaire la surface d'un métal avec une lumière de longueur d'onde suffisamment courte, on constate que celui-ci émet des électrons. Ce phénomène s'appelle l'*effet photoélectrique*. Il se produit lorsque la fréquence de la lumière incidente est supérieure à une fréquence ν_0 caractéristique du métal et appelée seuil photoélectrique.
Si

$$h\nu < h\nu_0 \tag{I.23}$$

aucun électron n'est arraché du métal, quelle que soit l'intensité de la radiation. Par contre, lorsque $h\nu > h\nu_0$, des électrons d'énergie cinétique

$$T = h(\nu - \nu_0) \tag{I.24}$$

sont émis (voir Fig. I.4).

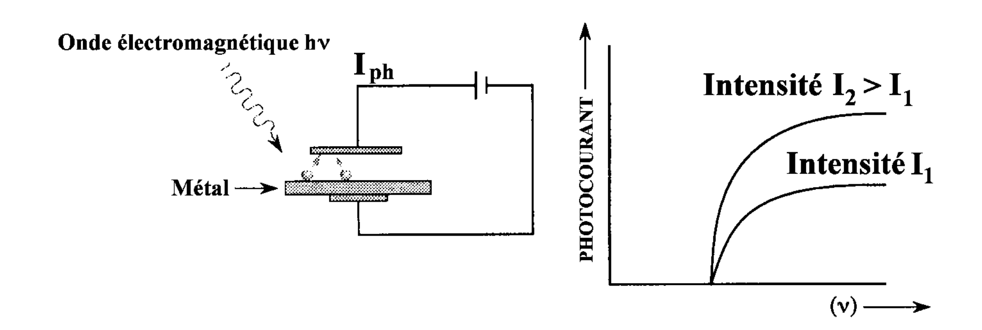


Fig. I.4 : *Effet photoélectrique : une onde électromagnétique excite des électrons du métal. On mesure le photocourant en fonction de la fréquence ν de l'onde électromagnétique*

Ce phénomène est déconcertant du point de vue de la physique classique. En effet, si on comprend aisément que le champ électrique d'une onde lumineuse puisse arracher des électrons du métal, par contre on ne s'explique guère que cette possibilité ne dépende en aucune façon de l'importance de ce champ électrique, c'est-à-dire de l'intensité de la radiation lumineuse, mais uniquement de sa fréquence.
Einstein a levé toutes ces difficultés d'un seul coup, en 1905, en admettant que la lumière est constituée de corpuscules possédant tous la même énergie $\varepsilon = h\nu$, le nombre de ces "quanta de lumière" ou *photons* transportés par seconde étant proportionnel à l'intensité de la radiation lumineuse.
Lorsqu'un photon tombe sur le métal, il communique toute son énergie $h\nu$ à un des électrons de sa bande de conduction (voir figure I.4. Celui-ci acquiert ainsi une énergie cinétique égale à $h\nu$, diminuée du travail nécessaire pour extraire cet électron du métal.

En désignant par Φ le travail d'extraction des électrons les moins fortement liés (voir figure I.5, on trouve l'équation d'Einstein

$$T = h\nu - \Phi \tag{I.25}$$

identique à la formule expérimentale (I.24) si l'on pose

$$\Phi = h\nu_0 \tag{I.26}$$

Lorsque $h\nu < \Phi$, c'est-à-dire lorsque $\nu < \nu_0$, aucun photon n'a suffisamment d'énergie pour arracher un électron du métal et l'effet photoélectrique n'a pas lieu quel que soit le nombre de photons qui tombent, par seconde, sur le métal ; autrement dit quelle que soit l'intensité de la lumière incidente (voir Fig. I.5).

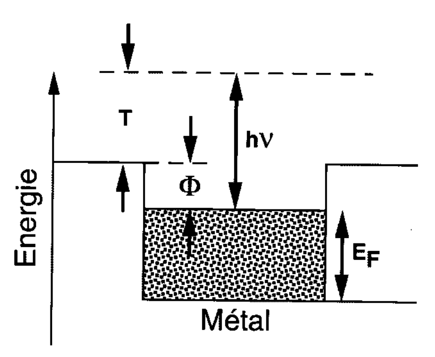


Fig. I.5 : *Modèle simple d'un métal :* E_F *- (énergie maximum des électrons de la bande de conduction du métal) -* ϕ*= potentiel d'extraction*

Ainsi, la théorie des photons d'Einstein permet d'interpréter simplement et correctement toutes les caractéristiques de l'effet photoélectrique que la théorie ondulatoire de la lumière était impuissante à expliquer.
Enfin, en utilisant la chambre de Wilson[30], on peut observer directement les traces des photo-électrons arrachés aux molécules d'un gaz par un faisceau de rayons X (on constate alors que les lieux et instants d'apparition de ces photo-électrons semblent distribués au hasard. Nous rencontrerons dans la suite d'autres exemples de phénomènes atomiques présentant un *caractère probabiliste.*)

[30] Voir cours de Physique nucléaire et fig. 9, C.T.R. Wilson, Proc. Roy. Soc. (London) 104, 1 (1923) ; W. Botke, Z. Physik 20,237 (1923) ; A.A. Bless, Phys. Rev. 29, 918 (1927).

I.3.4 L'effet Compton

En éclairant un bloc de graphite (cf. figure I.6) avec un faisceau de rayons X (raie K_α du molybdène de longueur d'onde $\lambda = 0.712605 \mathring{A}$) monochromatiques de longueur d'onde λ et en observant le spectre des radiations diffusées sous un angle θ,

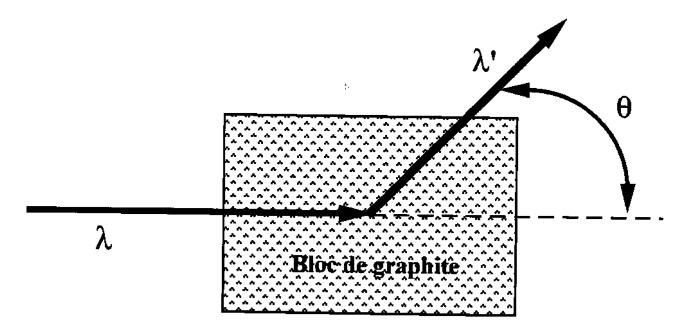


Fig. I.6 :*Expérience de Compton*

A.H. Compton[31] découvrit le spectre indiqué à la figure I.7(a) et figure I.7(b).

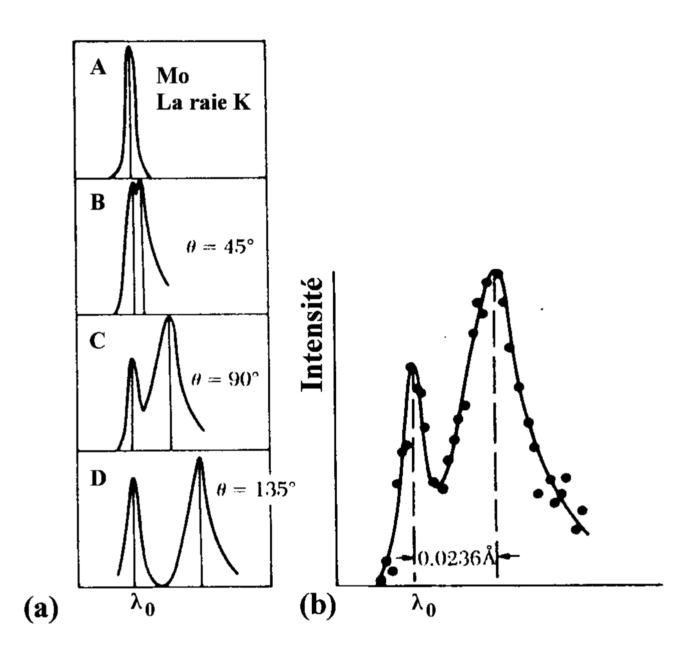


Fig. I.7 : *Effet Compton : Mesure de Compton pour* $\theta = 90°$

Selon la théorie classique, les électrons soumis au champ électrique oscillant de l'onde incidente se mettent à vibrer en synchronisme avec ce champ ; par suite de cette vibration forcée, ils rayonnent à leur tour de la lumière de même fréquence. L'origine de la raie non déplacée est donc claire.

[31]A.H. Compton, Phys. Rev. 22, 409 (1923).

Quant à la raie, déplacée, qui peut même devenir plus intense (voir par exemple la figure I.8), il n'est guère possible de l'expliquer clairement.

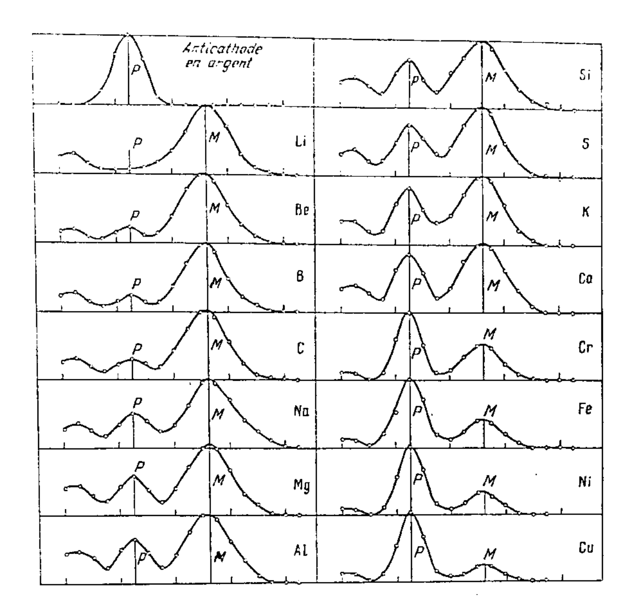


Fig. I.8 : *Effet Compton pour divers matériaux*

Par contre, la *théorie des photons d'Einstein* en fournit une interprétation particulièrement simple, ainsi que Compton l'a lui-même montré. Suivant cette théorie, la diffusion est considérée comme résultant du choc de chaque photon avec un des électrons libres du graphite, comme indiqué schématiquement à la figure I.9.

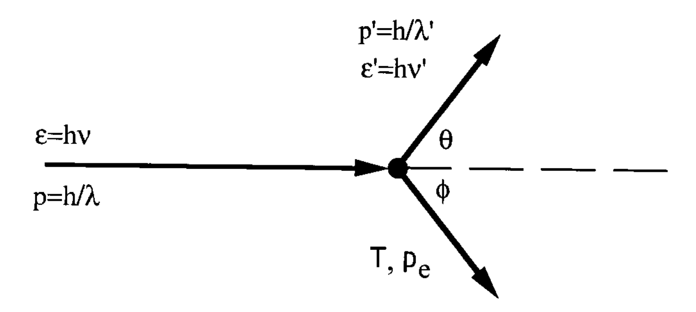


Fig. I.9 : *Collision entre un photon et une particule au repos*

Au cours de la collision, l'électron est projeté dans une certaine direction (faisant un angle ϕ avec la direction du photon incident d'énergie $\varepsilon = h\nu$), emportant avec lui une certaine énergie cinétique T et impulsion $\vec{p_e}$ tandis que le photon dévié par le choc continue sa course avec l'énergie restante

$$\varepsilon' \equiv h\nu' = \varepsilon - T \tag{I.27}$$

qui résulte de la loi de conservation de l'énergie, appliquée à la collision.

On peut évaluer numériquement la fréquence ν' ou la longueur d'onde λ' en fonction de l'angle de diffusion θ en considérant le *photon* comme un *corpuscule de masse nulle animé de la vitesse de la lumière*. Si $\varepsilon = h\nu$ est l'énergie de ce corpuscule, son impulsion sera

$$p = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \tag{I.28}$$

La loi de conservation de la quantité de mouvement fournit alors

$$\begin{aligned} p &= p' \cos\theta + p_e \cos\phi \\ 0 &= p' \sin\theta - p_e \sin\phi \end{aligned} \tag{I.29}$$

En éliminant ϕ, il vient

$$p_e^2 = p^2 + p'^2 - 2pp' \cos\theta \tag{I.30}$$

Or, la conservation de l'énergie requiert

$$p - p' = \frac{T}{c} \tag{I.31}$$

ou encore

$$p^2 + p'^2 - 2pp' = \left(\frac{T}{c}\right)^2 \tag{I.32}$$

Soustrayant (I.32) et (I.30) on obtient

$$p_e^2 - \frac{T^2}{c^2} = 2pp'(1 - \cos\theta) \tag{I.33}$$

Or, en toute généralité,[cf. I.11, page 10][32]

$$p_e^2 = \frac{1}{c^2}(T^2 + 2m_0c^2T) \tag{I.34}$$

D'où, en vertu de l'équation (I.31)

$$p_e^2 - \frac{T^2}{c^2} = 2m_0T = 2m_0c\,(p - p') \tag{I.35}$$

et en tenant compte de la relation (I.33)

$$m_0c\,(p - p') = pp'(1 - \cos\theta)$$

[32]Notons que les électrons pourraient avoir des vitesses relativistes après le choc.

c'est-à-dire

$$\frac{1}{p'} - \frac{1}{p} = \frac{1}{m_0 c}(1 - \cos\theta)$$

ou encore

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c}(1 - \cos\theta) \tag{I.36}$$

La longueur $\frac{h}{m_0 c}$ porte aujourd'hui le nom de *longueur d'onde de Compton*. Elle vaut[33]

$$\frac{h}{m_0 c} = (0.02424 \pm 0.00004)\mathring{A} \tag{I.37}$$

Remarquons que, pour $\theta = 90°$, l'équation (I.36) fournit un déplacement $\Delta\lambda = 0.02424\ \mathring{A}$ en bon accord avec l'expérience (figure I.7(b)). Sur la figure I.7(a), les positions calculées des raies déplacées sont marquées par des lignes verticales.
L'existence de la raie non déplacée a pu être interprétée dans le cadre de la même théorie par Compton, en remarquant que certains électrons sont trop fortement liés pour pouvoir être considérés comme libres. Il est bien clair que, si par suite de cette liaison, l'électron ne reçoit pas d'énergie du photon au cours du choc, la lumière diffusée aura la même fréquence que la lumière incidente.
Dans les atomes légers, tous les électrons ont des liaisons faibles, tandis que dans les atomes lourds seuls les électrons périphériques sont faiblement liés au noyau. On peut donc s'attendre, comme le montre la figure I.8, à ce que, avec l'accroissement du numéro atomique, l'intensité de la raie déplacée diminue.
L'effet Compton a été également observé dans les gaz grâce à la chambre de Wilson[34], où les électrons de recul donnent de courtes trajectoires dont la longueur fournit l'énergie de recul, qui varie avec l'angle ϕ.
En conclusion, l'effet Compton met en évidence l'*existence des photons*, c'est-à-dire le caractère corpusculaire de la lumière, d'une façon particulièrement directe.

[33] $\mathring{A}$=1 Angström=10^{-8}cm = 10^{-1} nanomètre (nm).
[34] Pour plus de détails, voir E. Chpolski, Physique Atomique, Editions MIR, 1974, p.374.

I.4 Dualité onde-corpuscule de la lumière

I.4.1 Principe de complémentarité : paquet d'ondes

De ce qui précède, nous pouvons conclure que la lumière possède à la fois un *caractère ondulatoire* et un *caractère corpusculaire.* Ainsi, les phénomènes d'interférence et de diffraction sont plutôt de nature ondulatoire car la région d'interaction s'étend alors sur une partie importante du front d'onde ; tandis que dans le cas de l'effet Compton et de l'effet photoélectrique, l'interaction entre la lumière et la matière est de nature corpusculaire et localisée. Or, en regardant le quantum de lumière ou *photon* comme un *paquet d'ondes* consistant en une superposition d'un grand nombre d'ondes, nous lui conférons à la fois un caractère ondulatoire et corpusculaire. Ainsi, le photon exhibe son caractère ondulatoire quand il entre en interaction avec un réseau où la phase instantanée de chaque onde est importante. Par contre, le photon manifeste son caractère corpusculaire lorsque l'énergie et la quantité de mouvement du paquet entier sont transférés à une autre particule.
Nous voyons donc que de cette manière les comportements ondulatoire et corpusculaire de la lumière se complètent. Cette dualité *onde-corpuscule* porte le nom de "*principe de complémentarité de Bohr*".
En physique classique, nous représentons fréquemment une onde plane se propageant le long de l'axe x par la partie réelle ou imaginaire d'une onde plane

$$A\ e^{i(kx-\omega t)}$$

où A est l'amplitude de l'onde, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ est le vecteur d'ondes et $\omega = 2\pi\nu$ sa fréquence angulaire.
En vue de mieux comprendre la nature d'un paquet d'ondes, considérons d'abord la superposition de deux ondes planes.
Supposons que ces deux ondes possèdent des fréquences et vecteurs d'onde légèrement différents. Pour simplifier le raisonnement, admettons que les amplitudes et phases initiales sont égales. Nous pouvons donc écrire :

$$\Psi_1 = A\cos(kx - \omega t) \tag{I.38}$$

et

$$\Psi_2 = A\cos[(k + dk)x - (\omega + d\omega)t], \tag{I.39}$$

où dk et $d\omega$ sont des quantités infinitésimales. La superposition de ces deux ondes conduit alors[35] à l'expression :

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 = 2A\ \cos\left(\frac{dk}{2}x - \frac{d\omega}{2}t\right)\ \cos(k'x - \omega' t) \tag{I.40}$$

représenté à la figure I.10,

[35]Il suffit d'utiliser le résultat bien connu : $\cos\alpha + \cos\beta = 2\cos(\frac{\alpha-\beta}{2}).\cos(\frac{\alpha+\beta}{2})$.

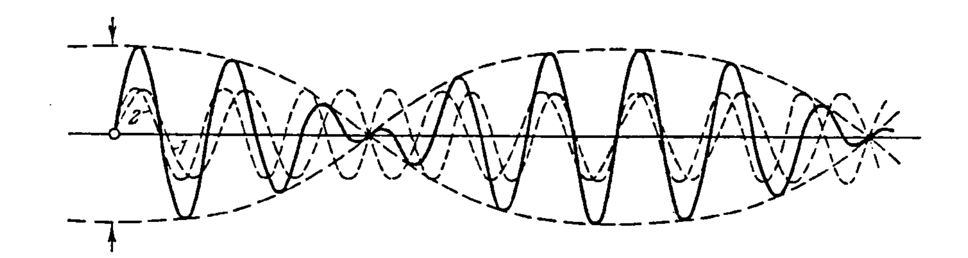


Fig. I.10 : *Enveloppe de modulation formée par la superposition de deux ondes de même amplitude et de fréquences proches*

avec $k' = k + \frac{dk}{2} \sim k$ et $\omega' = \omega + \frac{d\omega}{2} \sim \omega$.
Nous remarquons que le facteur $\cos(k'x - \omega' t) \sim \cos(kx - \omega t)$ est une onde plane du type Ψ_1 dont la *vitesse de phase* v_p se déduit de la condition

$$kx - \omega t = \text{constante} \tag{I.41}$$

On obtient

$$v_p = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k} \tag{I.42}$$

Par ailleurs, le facteur $\cos(\frac{dk}{2}x - \frac{d\omega}{2}t)$ a pour effet de moduler l'amplitude de l'onde. Cette enveloppe de modulation se déplace à la *vitesse du groupe* v_g qui est donnée par

$$\frac{dk}{2}x - \frac{d\omega}{2}t = \text{constante} \tag{I.43}$$

c'est-à-dire

$$v_g = \frac{dx}{dt} = \frac{d\omega}{dk} \tag{I.44}$$

Nous savons que la transmission d'énergie (d'un signal) s'opère à la vitesse de groupe[36].
Comme nous ne considérons que deux ondes pour composer Ψ, l'enveloppe se reproduit périodiquement dans l'espace.
Nous verrons plus loin que, dans le cas d'un réel paquet d'ondes composé d'ondes de plusieurs fréquences, l'enveloppe de modulation est différente de zéro uniquement dans une région localisée de l'espace comme le montre la figure I.11.

[36] La transmission d'un signal nécessite toujours une sorte de phénomène de modulation (voir cours d'Electronique).

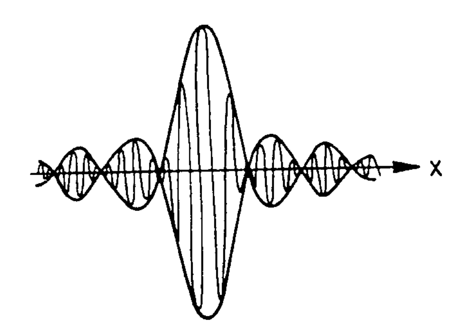


Fig. I.11 : *Un paquet d'ondes : paquet d'ondes réel formé d'un grand nombre d'ondes planes*

En conclusion, cette description met donc clairement en évidence à la fois le *caractère délocalisé de l'onde plane et le caractère localisé de l'enveloppe de modulation.*

I.4.2 Le comportement des photons dans l'expérience des fentes de Young

Considérons d'abord le dispositif schématisé sur la figure I.12.

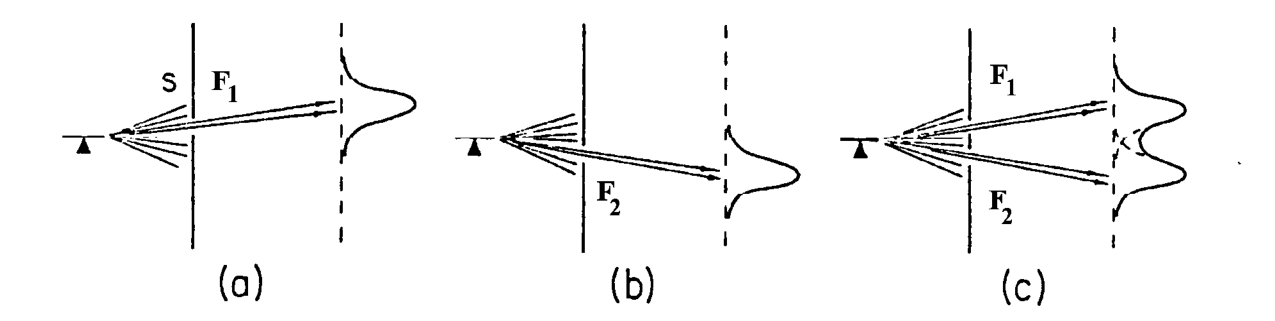


Fig. I.12 : *Une mitrailleuse projette des balles sur une plaque d'acier a) possédant une seule fente F_1 ; b) possédant une seule fente F_2 ; c) pourvue de deux fentes F_1 et F_2*

Les balles projetées à l'aide d'une mitrailleuse produisent une intensité d'impact indiquée sur les figures, et correspondant à 3 situations expérimentales différentes. Remarquons par exemple que le profil des impacts provenant de la fente F_1 ne change pas lorsque la fente F_2 est ouverte ou fermée.

La figure I.13 montre les mêmes mesures lorsque la source est, cette fois, un faisceau de lumière monochromatique.

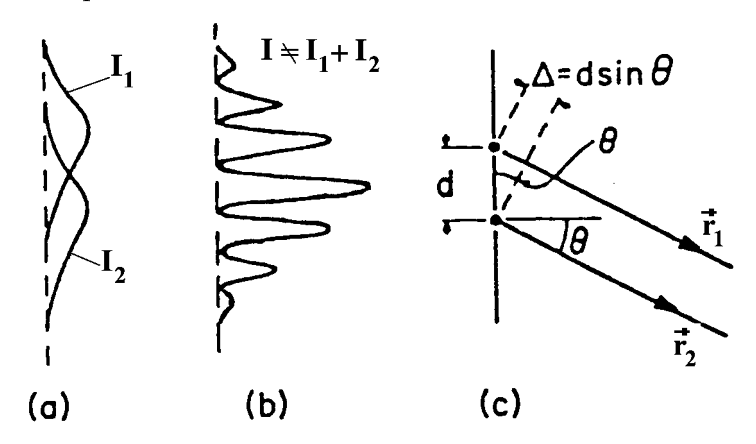


Fig. I.13 : *Une onde monochromatique est projetée sur les fentes de Young : a) chacune des fentes F_1 et F_2 donne une tache de diffraction sur l'écran dont l'intensité est I_1 et I_2 respectivement ; b) lorsque les deux fentes sont ouvertes, on recueille sur l'écran des franges d'interférence ; c) la différence de marche Δ des ondes émises de chacune des fentes dépend de l'angle d'observation θ.*

Nous constatons que, contrairement à l'expérience à l'aide de corpuscules macroscopiques (*balles*), l'expérience au moyen de corpuscules microscopiques (*photons*) fournit une intensité totale, qui est différente de la somme $I_1 + I_2$ dans le cas où les deux fentes F_1 et F_2 sont ouvertes. En effet, si le faisceau de lumière émis par la fente F_1 est caractérisé par le champ électrique

$$E_1(r_1, t) = A\cos(\vec{k}\vec{r_1} - \omega t) \tag{I.45}$$

et

$$E_2(r_2, t) = A\cos(\vec{k}\vec{r_2} - \omega t) \tag{I.46}$$

représente le champ électrique [37] produit en $\vec{r_2}$ par la fente F_2, alors les intensités de lumière produites par chacune des fentes séparément (l'autre fente étant fermée) s'écrivent respectivement :

$$I_1 =\mid A \mid^2 \ \cos^2(\vec{k}\vec{r_1} - \omega t) \tag{I.47}$$

et

$$I_2 =\mid A \mid^2 \ \cos^2(\vec{k}\vec{r_2} - \omega t) \tag{I.48}$$

[37] L'état de polarisation de la lumière sera discuté plus loin. Il n'affecte pas cette expérience.

Par contre, si les deux fentes sont ouvertes, il vient :

$$\begin{aligned} I_{1,2} &= \mid E_1 + E_2 \mid^2 \\ &= 4 \mid A \mid^2 \cos^2\left(\frac{\pi\Delta}{\lambda}\right) . \cos^2\left[\frac{\vec{k}(\vec{r_1} + \vec{r_2})}{2} - \omega t\right] \\ &\neq I_1 + I_2 \end{aligned} \qquad \text{(I.49)}$$

où Δ est la différence de marche optique, qui vaut

$$\Delta = d \ \sin\theta \qquad \text{(I.50)}$$

On observe des minima d'interférence lorsque

$$\Delta = \frac{\lambda}{2}, \frac{3\lambda}{2}, \frac{5\lambda}{2}, \cdots$$

et des maxima pour

$$\Delta = 0, \lambda, 2\lambda, 3\lambda$$

Notons que $\theta = 0$, $I_{12} = 2(I_1 + I_2)$
Les photons (corpuscules microscopiques) se comportent donc différemment des balles (corpuscules macroscopiques). Que se passe-t-il lorsqu'on diminue l'intensité de lumière de manière à assurer le passage d'un photon à la fois par chacune des fentes ? Lorsqu'on attend suffisamment longtemps, on observe à nouveau des franges d'interférences. En effet, leurs impacts se répartissent de *manière aléatoire* et, seulement lorsqu'un grand nombre de photons est arrivé sur l'écran, la figure d'interférence se reconstitue.
Nous pouvons seulement dire que la *probabilité* $P(\vec{r}, t)$ pour qu'un photon frappe l'écran en un point est proportionnelle à l'intensité I ou $\mid E(\vec{r}, t) \mid^2$ en ce point. Cette expérience confirme donc bien le comportement "*probabiliste*" des corpuscules microscopiques, ici le photon. On dit encore que le photon se trouve dans un état caractérisé par la *probabilité* $P(\vec{r}, t)$.

I.4.3 Le principe de décomposition spectrale

Considérons une onde lumineuse plane, monochromatique, de polarisation $\hat{\varepsilon}_\theta$ et se propageant suivant oz, comme indiqué sur la figure I.14. Dans ce cas, le vecteur électrique fait un angle θ avec un axe fixé (ici l'axe ox de vecteur unitaire $\hat{\varepsilon}_x$).

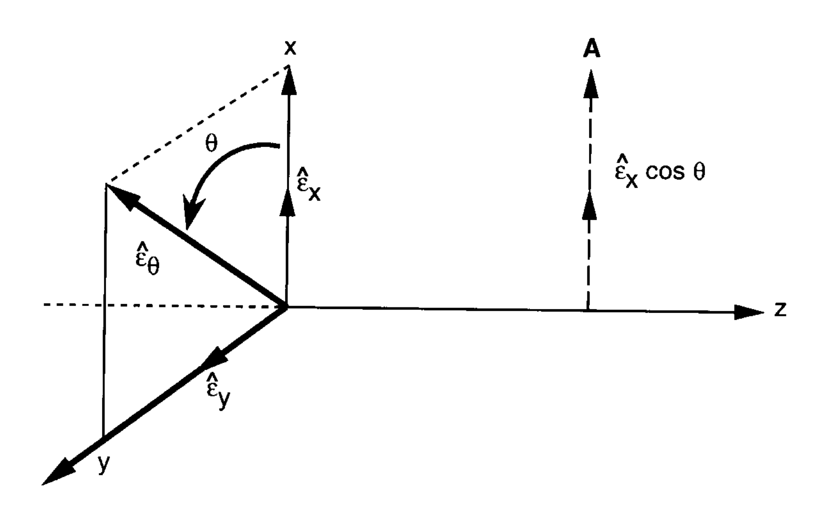


Fig. I.14 : *Une onde de vecteur de polarisation $\hat{\varepsilon}_\theta$ passe par un analyseur A*

Si cette onde traverse l'analyseur qui transmet les polarisations parallèles à ox, mais absorbe les polarisations parallèles à oy, que pouvons-nous dire du comportement quantique des quanta de lumière ?

1. Le photon d'énergie $h\nu$ franchit ou ne franchit pas l'analyseur. On dit qu'il y a quantification des résultats mesurés à l'aide d'un appareil de mesure (ici l'analyseur A).
2. A chacun des résultats propres (de mesure) correspond un état propre. Dans notre exemple seulement *deux états propres sont possibles* :

   $$\hat{\varepsilon}_\theta = \hat{\varepsilon}_x \text{ ou } \hat{\varepsilon}_\theta = \hat{\varepsilon}_y$$

   En effet, on sait avec certitude que le photon va franchir l'analyseur lorsque son vecteur de polarisation vaut $\hat{\varepsilon}_\theta = \hat{\varepsilon}_x$ et, si $\hat{\varepsilon}_\theta = \hat{\varepsilon}_y$, il sera sûrement arrêté.
3. Lorsque l'état de polarisation du photon avant le passage de l'analyseur est quelconque, on ne peut prédire que les *probabilités attachées aux différents états propres.* Dans le cas de notre exemple, on *décompose* alors *l'état du photon* (état de polarisation $\hat{\varepsilon}_\theta$) *en une combinaison linéaire des états propres* $\hat{\varepsilon}_x$ et $\hat{\varepsilon}_y$:

   $$\hat{\varepsilon}_\theta = \cos\theta\ \hat{\varepsilon}_x + \sin\theta\ \hat{\varepsilon}_y \tag{I.51}$$

   et la probabilité d'obtenir $\hat{\varepsilon}_x$ vaut $\cos^2\theta$ c'est-à-dire le carré du module du coefficient de l'état propre. Nous dirons alors que chaque photon a une probabilité $\cos^2\theta$ de franchir l'analyseur et $\sin^2\theta$ d'y être absorbé. Comme seulement ces deux états de

polarisation sont possibles, il est naturel que $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$. Cette décomposition est appelée "*principe de décomposition spectrale*". Elle dépend évidemment de l'appareil de mesure (dans notre cas, l'analyseur fixe les états $\hat{\varepsilon}_x$ et $\hat{\varepsilon}_y$).

4. Nous remarquons qu'après le passage de l'analyseur, l'état de polarisation de la lumière a complètement changé. Il apparaît donc clairement dans cette expérience que la "mesure" a profondément perturbé le photon (corpuscule microscopique).

I.4.4 Le principe d'incertitude de Heisenberg

Vers 1927[38], Heisenberg affirme que l'existence des photons entraîne une limitation de la précision de la mesure simultanée de la position et de l'impulsion d'une particule matérielle par une méthode optique.
En effet, supposons que nous cherchions à déterminer la position d'une particule ponctuelle en l'examinant au moyen d'un microscope (cf. figure I.15).

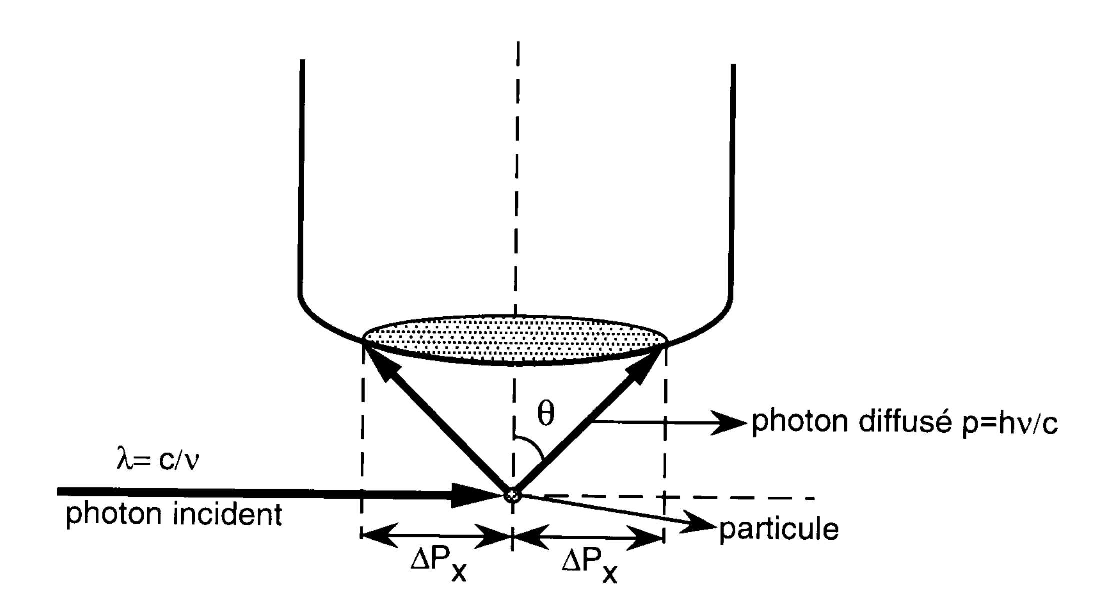


Fig. I.15 : *Microscope de Heisenberg*

L'erreur expérimentale Δx sur l'abscisse x de la particule sera supérieure au pouvoir séparateur théorique $\frac{\lambda}{\sin\theta}$ du microscope, θ désignant l'angle d'ouverture de celui-ci :

$$\Delta x > \frac{\lambda}{\sin\theta} = \frac{c}{\nu\sin\theta} \tag{I.52}$$

Nous savons que[39] l'existence de ce "pouvoir séparateur limite" provient du caractère ondulatoire de la lumière, par suite duquel l'image d'un point n'est pas elle-même ponctuelle, mais est constituée de petits anneaux de diffraction. Cependant, l'expérience a montré

[38] Werner Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
[39] Voir cours de Physique générale.

(cf. § I.3) que la lumière possède également un caractère corpusculaire. Ainsi, chaque photon frappant la particule lui imprime une impulsion, même si nous supposons qu'un seul photon suffit pour effectuer une observation, nous ne saurons pas quelle était la direction de ce photon lorsqu'il a pénétré dans le microscope (photon diffusé). L'incertitude sur cette direction est déterminée par l'angle d'ouverture θ. Par conséquent, si la composante p_x de l'impulsion de la particule était parfaitement connue avant le choc, après celui-ci cette composante sera entachée de l'erreur

$$\Delta p_x > \frac{h\nu}{c} \sin\theta \tag{I.53}$$

Des inégalités (I.52) et (I.53), on déduit "*la relation d'incertitude de Heisenberg*"

$$\Delta p_x . \Delta x > h \tag{I.54}$$

Le raisonnement précédent fournit une signification très claire à cette relation. En effet, pour déterminer x avec précision, on cherchera à réduire les phénomènes de diffraction et, par conséquent, on emploiera de la lumière de courte longueur d'onde, mais, ce faisant, on utilisera des photons plus énergétiques, qui bousculeront davantage la particule. Inversement, la diminution de Δp_x exigera l'augmentation de λ, et par suite de Δx.
Bohr et Heisenberg ont montré, à l'aide d'un grand nombre de ces expériences, "Gedanken-experiment"[40], comment l'apparition de la constante de Planck h dans l'inégalité (I.54) conduit inévitablement à la coexistence de la dualité onde-particule.
Des relations analogues à (I.54) existent évidemment pour les composantes y et z.
Par ailleurs, en relativité restreinte[41] (x, y, z, ct) constituent les composantes d'un quadri-vecteur espace-temps, ainsi que $(p_x, p_y, p_z, \frac{W}{c})$. Il est donc naturel de compléter les trois relations relatives aux composantes x, y et z par une quatrième relation d'incertitude

$$\Delta t . \Delta W > h \tag{I.55}$$

I.5 La nature ondulatoire de la matière

I.5.1 Les spectres de raies et les ondes de Louis de Broglie

Une atmosphère gazeuse portée à une température suffisamment élevée ou parcourue par une décharge électrique émet une lumière dont le spectre contient un certain nombre de raies caractéristiques des atomes ou molécules constituant cette atmosphère.

[40]Voir p.ex. la littérature suivante :

1. Niels Bohr, "Discussion with Einstein" ou "Epistemological Problems in Atom Physics" in "Atomic Physics and Human Knowledge" (Ed. J. Wiley, 1958), p. 32.
2. Werner Heisenberg, "The Physical Principles of the Quantum Theory" (Dover Public., 1949).

[41]Voir cours de Mécanique.

En d'autres termes, chaque élément possède son spectre particulier[42], qui peut s'interpréter si l'on admet que l'énergie de l'atome ou de la molécule ne peut pas être quelconque, mais qu'elle doit nécessairement prendre certaines valeurs particulières formant une suite discrète $E_1, E_2, \ldots, E_j$. On dit encore que l'*énergie de l'atome est quantifiée.* Ainsi, si l'atome se trouve à un *niveau* E_j, il est susceptible de retomber à un niveau inférieur E_i en émettant un photon d'énergie

$$h\nu_{ij} = \mid E_i - E_j \mid \tag{I.56}$$

Réciproquement, l'atome peut repasser du niveau inférieur E_i au niveau supérieur E_j en absorbant un photon d'énergie $h\nu_{ij}$.
L'existence de tels niveaux d'énergie discrets[43] fut confirmée par les expériences de Franck-Hertz[44] (figure I.16 et de Richtmyer *et al.*[45] figure I.17).

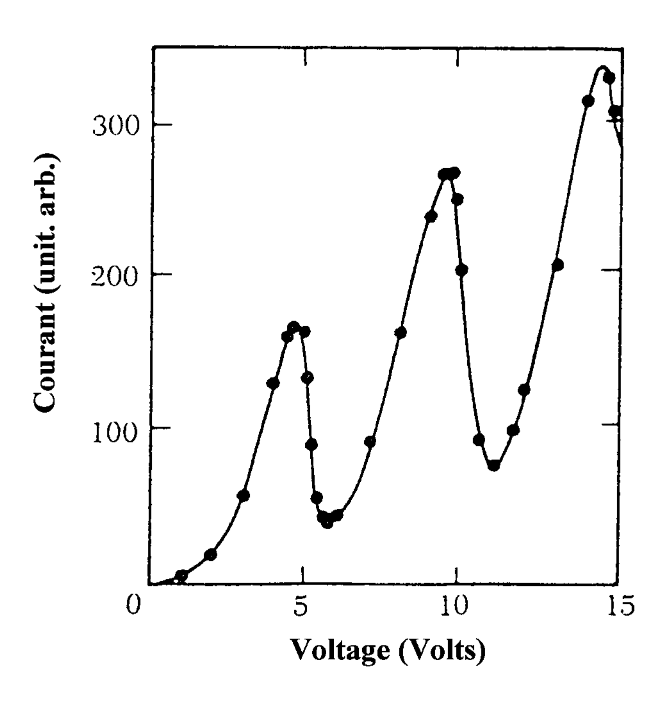


Fig. I.16 : *Expérience de Franck-Hertz : la variation du courant en fonction de la tension appliquée mesure l'effet du bombardement des électrons sur une vapeur de mercure*

[42]C'est Frauenhofer qui, en 1817, observa le premier des raies d'absorption dans le spectre solaire.
[43]Voir aussi la "Spectroscopie nucléaire" p.ex. dans L.R.B. Elton "Introductory Nuclear Theory" (Saunders, 1966).
[44]J. Franck und G. Hertz, Verhandl. Deutsch. Physik Gesellschaft 16, 457, 512 (1914).
[45]F.K. Richtmyer, E.H. Kennard und T. Lauritsen, Verhandl. Deutsch. Physik Gesellschaft 16, 349 (1914).

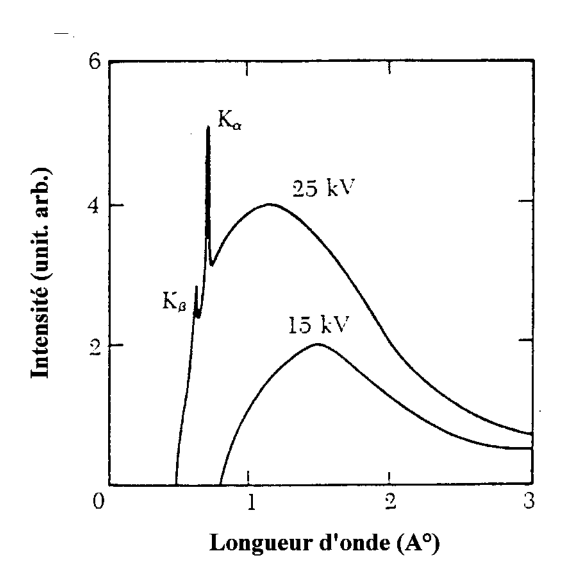


Fig. I.17 : *Spectre de rayons X du molybdène résultant du bombardement d'un métal à l'aide d'électrons d'énergies élevées : le freinage des électrons provoque l'émission de photons appelé "Bremsstrahlung"*

L'expérience proposée par Stern[46] et réalisée par Stern et Gerlach[47] fut une autre démonstration frappante d'*observables quantifiées*. Ils envoient un faisceau d'atomes d'argent ou de sodium à travers un champ magnétique inhomogène (cf. figure I.18) et observent deux raies symétriques. Nous verrons plus tard que ces raies peuvent être attribuées à la force de déflection provoquée par l'interaction du dipôle magnétique $\vec{\mu}$ de l'électron et la composante $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ du champ magnétique $\vec{B}$.

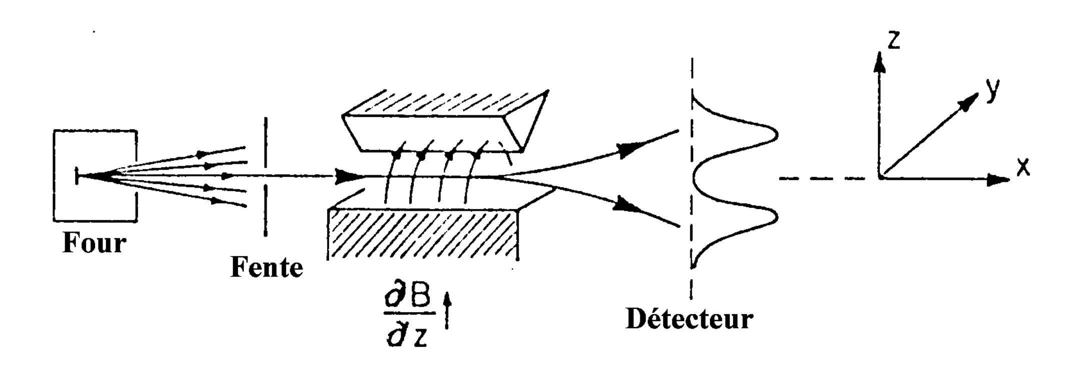


Fig. I.18 : *Diagramme schématique de l'expérience de Stern-Gerlach*

[46] O. Stern, Z. Physik 7, 249 (1921).

[47] W. Gerlach und O. Stern, Z. Physik 8, 110 et 9, 349 (1922) ; W. Gerlach und O. Stern, Z. Physik 74, 673 (1924).

L'interprétation théorique des spectres de raies atomiques par Niels Bohr en 1913[48] donna naissance aux fameuses *règles de quantification* de Bohr, Sommerfeld, Einstein[49].
Bien que la théorie de Bohr-Sommerfeld-Einstein[50], qui porte maintenant le nom de "ancienne mécanique quantique" a permis d'interpréter avec un certain succès un nombre considérable de faits expérimentaux, on a dû l'abandonner bientôt.
Ainsi, l'introduction des règles de quantification restait mystérieuse. En 1923, Louis de Broglie[51] proposa une solution aux difficultés de l'ancienne mécanique quantique en associant une *onde du mouvement d'un corpuscule matériel.*
Cette hypothèse semblait d'ailleurs logique, car à ce moment, de nombreuses expériences (voir section I.3) avaient déjà confirmé la dualité onde-corpuscule de la lumière, alors que la matière avait toujours été envisagée sous un aspect purement corpusculaire.
Par ailleurs, ce postulat fondamental de Louis de Broglie lui permettait à la fois d'expliquer les règles de quantification de l'ancienne mécanique quantique.
Ainsi, à une particule libre d'énergie[52] E et d'impulsion $\vec{p}$, L. de Broglie associe les mêmes relations que pour les photons, c'est-à-dire :

$$E = h\nu = \hbar\omega \tag{I.57}$$

et

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \tag{I.58}$$

où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et $\omega = 2\pi\nu$ est la fréquence (pulsation).
Il s'en suit que la longueur d'onde associée à la particule s'écrit :

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{I.59}$$

Des expériences de diffraction réalisées avec des faisceaux de particules matérielles analogues à celles que l'on effectue avec les rayons X vinrent confirmer la nature ondulatoire de la matière.

---

[48]N. Bohr, Phil. Mag. 26, 1 (1913).

[49]Pour calculer les niveaux d'énergie d'un atome, Bohr admet que le mouvement des électrons et du noyau est régi par les équations de la mécanique classique mais que, parmi toutes les trajectoires classiquement possibles, seules certaines d'entre elles sont stables, les autres étant trop instables pour pouvoir être observées. Ces trajectoires stables sont celles qui satisfont à des conditions de quantification qui conduisaient à l'ancienne mécanique quantique de Bohr, Sommerfeld et Einstein (voir p.ex. E.E. Anderson, "Modern Physics and Quantum Mechanics" (Saunders, 1971).

[50]Complétée par l'introduction d'un moment magnétique élémentaire, le *magnéton de Bohr*

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0c} \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$$

[51]L. de Broglie, Nature 112, 540 (1923) ; Thèse de doctorat, Paris (1924).

[52]A partir de maintenant, nous désignerons par E toute forme d'énergie qu'une particule matérielle peut posséder (dans le cas présent, $E = T$ dans le cas non relativiste et $E = w$ dans le cas relativiste).

La plus ancienne en date de ces expériences est celle de Davisson et Germer[53], qui étudiaient la diffraction d'un faisceau d'électrons lents (10 à 100 volts) par un monocristal de nickel. Notons que la longueur d'onde associée à ces électrons est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la plupart des cristaux. Le faisceau d'électrons est fortement réfléchi lorsque l'angle d'incidence θ satisfait à la condition de Bragg, $2d\cos\theta = n\lambda = n\frac{h}{p}$, d étant la distance des plans réticulaires sur lesquels la réflexion a lieu (cf. fig. I.19).

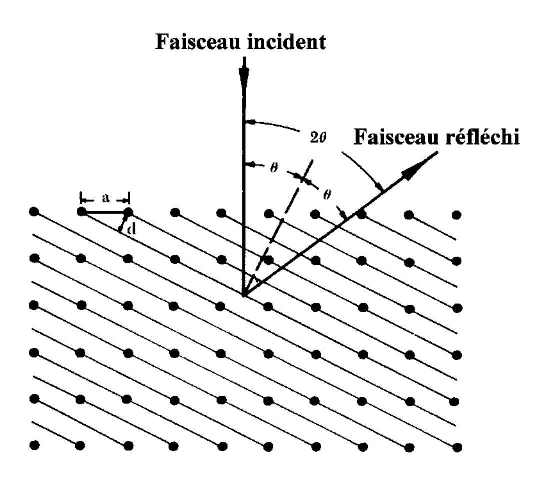


Fig. I.19 : *Réflexion de Bragg d'électrons ou rayons X par les plans réticulaires d'un cristal*

A titre d'exemple, la figure I.20 fournit les anneaux de diffraction d'électrons de 50kV dans le cas de l'alliage Cu_3Au (cristal désordonné). Dans ce cas, l'ensemble des faisceaux réfléchis par ces divers cristaux forme des cercles concentriques sur un écran placé perpendiculairement au faisceau incident.

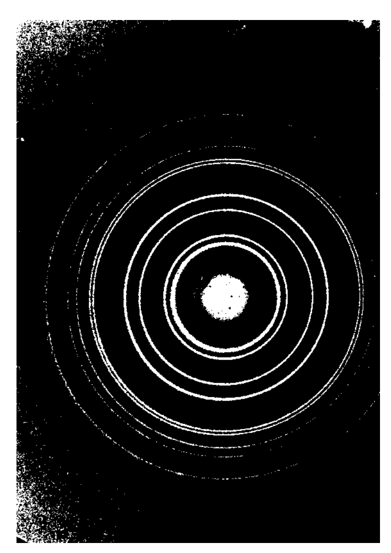


Fig. I.20 : *Anneaux de diffraction produits par des électrons de 50 KV dans le cas d'un film de* Cu_3Au *de* 400Å

[53]C. Davisson et L.H. Germer, Phys. Rev. 30, 705 (1927) ; pour d'autres expériences, voir le cours de physique atomique.

Récemment, des expériences de diffraction par d'autres particules[54] ont été réalisées. Ainsi, la diffraction d'un faisceau monocinétique de neutrons de faible énergie ($\sim$ 0.02 à 0.05 eV) donna lieu à des phénomènes analogues (actuellement utilisés dans l'étude de la structure de certains cristaux).
La figure I.21 montre le spectre de diffraction aux neutrons d'un cristal d'oxyde de manganèse[55] à deux températures différentes (80 K et 293 K).

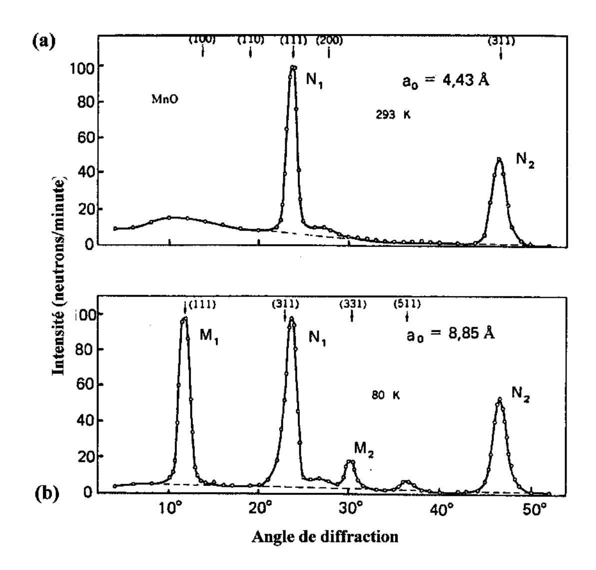


Fig. I.21 : *Spectre de diffraction aux neutrons d'un cristal MnO a) à une température de 293 K b) à 80 K*

Nous constatons qu'à haute température, les raies du type M disparaissent. Ceci est dû au phénomène physique suivant : les ions Mn^{++} sont porteurs d'un moment magnétique auquel le neutron[56] est sensible. En dessous de la température dite de Curie (120 K dans le cas de MnO[57]) les moments magnétiques s'ordonnent brusquement, comme illustré à la figure I.22.
De ce fait, la maille du réseau *magnétique* du cristal de MnO devient alors le double de celle du réseau *nucléaire*. A haute température, l'agitation thermique, notamment, détruit cet ordre magnétique. Nous voyons donc que ces expériences mettent non seulement en évidence l'aspect ondulatoire du neutron, mais sont également d'une importance capitale dans le domaine des transitions de phase (transition magnétique dans le cas présent).

[54] R. Rusack et al., Phys. Rev. Lett. 41, 1632 (1978) : Diffraction d'un faisceau de protons de 200 GeV par l'hydrogène.
[55] C.G. Shull, W.A. Strauser, E.O. Wollan, Phys. Rev. 83, 333 (1951).
[56] Le neutron possède également un moment magnétique.
[57] MnO est une substance antiferromagnétique.

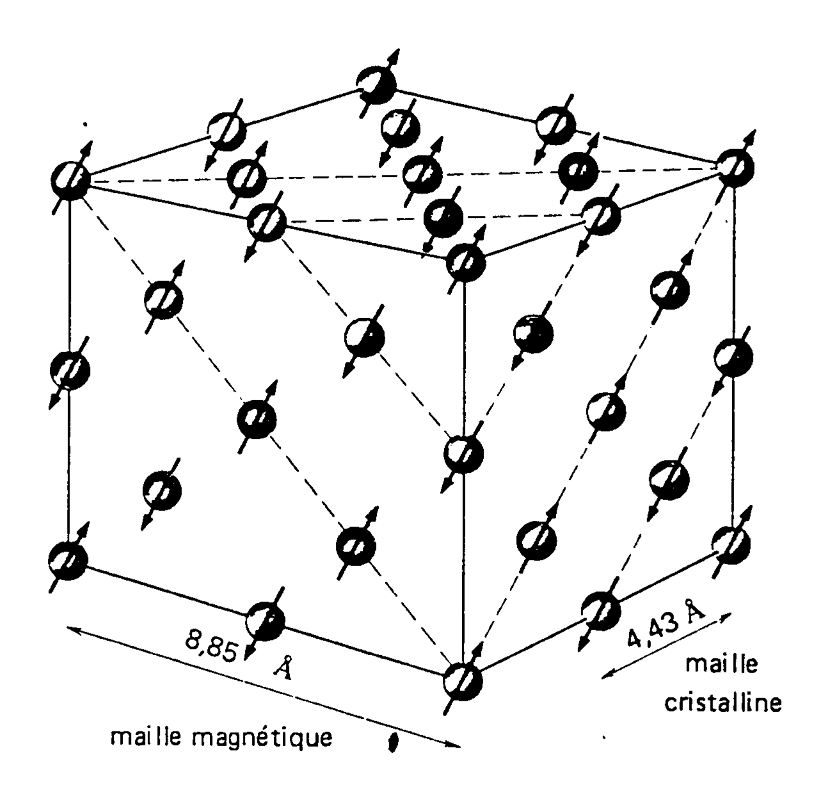


Fig. I.22 :*Maille magnétique et maille cristalline de MnO : deux ions voisins portent des moments magnétiques antiparallèles*

I.5.2 Description quantique d'une particule libre : le paquet d'ondes

Nous savons maintenant qu'un faisceau d'électrons se comporte de la même manière qu'un faisceau de photons, comme les expériences de diffraction l'ont montré. Les figures (I.23 a-c) indiquent la reconstitution des franges après un temps suffisant[58]. Notons que le caractère probabiliste du phénomène apparaît clairement sur ces figures.
De ce qui précède, il est donc logique de représenter l'électron se propageant suivant *ox* à l'aide d'une onde de probabilité appelée *fonction d'onde*, du type

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 \; e^{i(k_0 x - \omega t)} = \Psi_0 \; e^{\frac{i(p_x x - Et)}{\hbar}} \tag{I.60}$$

$$\rho(x,t)dx = \mid \Psi(x,t) \mid^2 dx = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx \tag{I.61}$$

représente la probabilité de trouver l'électron à l'instant t dans l'intervalle dx autour du point x.

[58]E.R. Huggins, Physics I, Ed. Benjamin (1968) : c'est une simulation à l'ordinateur.

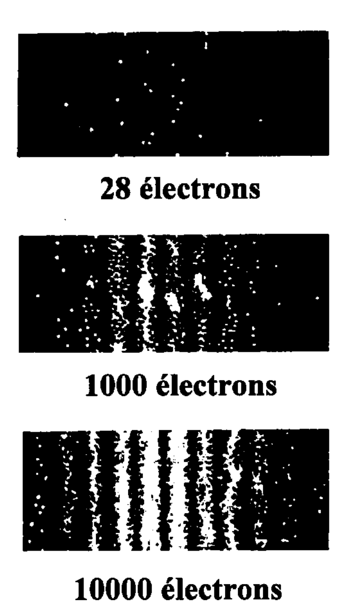


Fig. I.23 :*Franges d'interférence d'un faisceau d'électrons traversant les fentes de Young*

Comme la particule doit être quelque part dans l'espace à un instant donné, la somme de toutes les probabilités doit être égale à l'unité :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x,t)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \mid \Psi(x,t) \mid^2 dx = 1 \tag{I.62}$$

Cette relation porte le nom de *condition de normalisation.*
Or, vu la forme de la fonction d'onde (60) nous constatons que

$$\rho(x,t) = \mid \Psi_0 \mid^2 = \text{constante}$$

A première vue, ceci semblerait signifier que nous avons une même probabilité de trouver la particule en un point quelconque de l'espace (dans l'intervalle $-\infty, +\infty$) : la position de cette dernière serait donc complètement indéterminée, ce qui est bien conforme au principe d'indétermination de Heisenberg, puisque l'impulsion a ici une valeur parfaitement fixée[59]

$$p_x = \hbar k_0$$

Par ailleurs,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t) \tag{I.63}$$

[59]Cependant, on se rend compte qu'une telle situation n'est pas réalisable avec une seule particule : pour que la probabilité de présence soit uniforme dans tout l'espace, il faut nécessairement que l'on ait affaire à un flux de particules, toutes dotées de la même impulsion et arrivant au hasard. C'est bien pour cela que des difficultés surgissent dans la condition de normalisation.

où nous avons tenu compte des relations de de Broglie :

$$E = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar\omega(k) \tag{I.64}$$

En réalité, nous savons (cf. I.4A) que la description quantique d'une particule microscopique (photon, électron) impose pour $\Psi(x,t)$ une combinaison linéaire d'ondes planes[60] se propageant toutes parallèlement à ox :

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k,0)\ e^{i(kx-\omega(k)t)} dk, \tag{I.65}$$

On dit encore que $\Psi(x,t)$ constitue un *paquet d'ondes*, $\varphi(k,0)$ désignant le poids attaché à l'onde plane de fréquence angulaire $\omega(k)$.
Remarquons que cette description de l'électron est bien en accord avec celle du phénomène d'interférence de la lumière, qui nécessitait également une superposition linéaire d'ondes électromagnétiques. Ceci montre bien l'importance du "principe de superposition" dans la description des grandeurs physiques.
Intéressons-nous d'abord à la forme du paquet d'ondes à un instant donné $t = 0$. Il vient, d'après I.65 :

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k,0)\ e^{ikx} dk \tag{I.66}$$

dont la transformée de Fourier

$$\varphi(k,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,0)\ e^{-ikx} dk \tag{I.67}$$

fournit directement la fonction de distribution $\varphi(k,0)$ attachée aux valeurs de k. Cette fonction n'est rien d'autre que la fonction d'onde dans la *représentation de la quantité de mouvement* $p = \hbar k$ tout comme $\Psi(x,0)$ est appelée *fonction d'onde dans la représentation de la coordonnée* x. L'égalité de Bessel-Parseval permet alors d'écrire

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mid \Psi(x,0) \mid^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \mid \varphi(k,0) \mid^2 dk \tag{I.68}$$

La quantité $\rho(k)dk = \mid \varphi(k,0) \mid^2 dk$ représente donc la probabilité de trouver la particule à l'instant $t = 0$ dans l'intervalle $(k, k + dk)$.

[60] ce qui est bien en accord avec le *principe de complémentarité*.

Paquet d'ondes gaussien

Considérons maintenant un paquet d'ondes du type *gaussien*, pour lequel

$$\varphi(k) = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \; e^{-\sigma^2(k-k_0)^2} \tag{I.69}$$

où σ est un paramètre que nous déterminerons plus tard. Vérifiez qu'on obtient bien

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mid \varphi(k) \mid^2 dk = 1 \tag{I.70}$$

A l'instant $t = 0$, la fonction d'onde d'un paquet libre s'écrit alors sous la forme d'un paquet d'ondes :

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{2\sigma^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \; e^{-\sigma^2(k-k_0)^2} \; e^{ikx} dk \tag{I.71}$$

qui est une superposition d'ondes planes dont la fonction de distribution attachée aux valeurs de k est une fonction de Gauss centrée en $k = k_0$ (cf. fig. I.24).

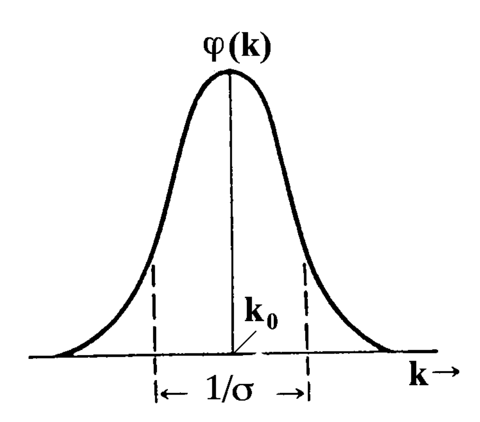


Fig. I.24 : *Fonction de distribution dans l'espace des impulsions* $p = \hbar k$ *pour un paquet d'ondes gaussien*

Après intégration sur k, il vient[61] :

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\sigma)^{\frac{1}{2}}} \; e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}} \; e^{ik_0 x} \tag{I.72}$$

Cette fonction d'onde représente l'*état* de la particule libre à l'instant $t = 0$.

La figure I.25 montre l'*enveloppe de modulation* $\sim e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}}$ de ce paquet d'ondes qui est centrée en $x = 0$.

[61] En tenant compte du résultat : $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha k^2+\beta k} dk = \frac{\pi}{\alpha} \; e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}}$.

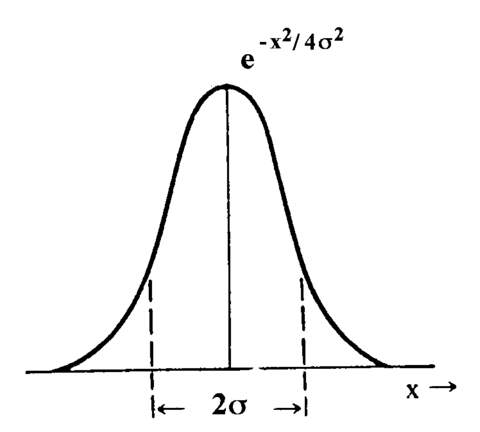


Fig. I.25 : *Enveloppe de modulation associée à un paquet d'ondes gaussien*

Par ailleurs, la *densité de probabilité* associé à cette particule

$$\rho(x,0) = \mid \Psi(x,0) \mid^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\ e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \tag{I.73}$$

est également une gaussienne dont le centre se trouve en $x = 0$.
De plus

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mid \Psi(x,0) \mid^2 dx = 1 \tag{I.74}$$

Relations d'incertitude de Heisenberg

Par définition, l'écart quadratique moyen associé à la coordonée x de la particule s'écrit :

$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \tag{I.75}$$

On peut aisément vérifier que

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x\rho(x,0)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \mid \Psi(x,0) \mid^2 dx = 0$$

et

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \rho(x,0)dx = \sigma^2 \tag{I.76}$$

Nous constatons donc que le paramètre σ possède une signification physique bien déterminée :

$$\Delta x = \Big[\langle (x - \langle x \rangle) \rangle \Big]^{\frac{1}{2}} = \Big[\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \Big]^{\frac{1}{2}}$$

ou encore

$$\Delta x = \sigma \tag{I.77}$$

De la même manière manière, nous obtenons pour l'écart quadratique moyen $(\Delta k)^2$

$$(\Delta k)^2 = \frac{1}{4\sigma^2} \tag{I.78}$$

En tenant compte des résultats (I.77) et (I.78), nous retrouvons bien la relation d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta p_x.\Delta x = \hbar \Delta k.\Delta x = \frac{\hbar}{2} \tag{I.79}$$

On peut facilement montrer à l'aide du calcul des variations que $\Psi(x,0)$ est effectivement l'expression générale du paquet d'ondes minimum (d'extension spatiale $2\Delta x$ minimum), c'est-à-dire qu'en toute généralité

$$\Delta p_x \; \Delta x > \frac{\hbar}{2} \tag{I.80}$$

Evolution temporelle du paquet d'ondes

Dans le cas d'une particule libre

$$E = \hbar\omega(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{I.81}$$

la relation (I.65) fournit

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sigma\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sigma^2(k-k_0)^2} \; e^{i[kx-\omega(k)t]} dk$$

et après intégration, il vient

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sigma)^{\frac{1}{2}} \; e^{-\sigma^2 k_0^2} \; \sqrt{\frac{\pi}{\sigma^2 + \frac{i\hbar t}{2m}}} \; e^{\frac{(ix+2\sigma^2 k_0)^2}{4(\sigma^2+\frac{i\hbar t}{2m})}} \tag{I.82}$$

Il en résulte la densité de probabilité de la particule à l'instant t :

$$\mid \Psi(x,t) \mid^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{\left\{1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4\sigma^4 m^2}\right\}^{\frac{1}{2}}} \; e^{-\frac{\left(x-\frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2}{2\sigma^2\left\{1+\frac{\hbar^2 t^2}{4\sigma^4 m^2}\right\}}} \tag{I.83}$$

Pour $t = 0$, nous retrouvons bien $\mid \Psi(x, 0) \mid^2$.
Nous remarquons que $\mid \Psi(x, t) \mid^2$ est maintenant une fonction de Gauss centrée en $x = v_g t$, où v_g est la vitesse de groupe

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \left.\frac{\partial E}{\partial k}\right|_{k=k_0} = \left.\frac{\partial \omega(k)}{\partial k}\right|_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m} \tag{I.84}$$

Par ailleurs, vu la forme de $\mid \Psi(x, t) \mid^2$ et en analogie avec l'expression de $\mid \Psi(x, 0) \mid^2$, l'évolution temporelle $[\Delta x(t)]^2$ de l'écart quadratique moyen devient[62]

$$[\Delta x(t)]^2 = (\Delta x)^2 \left(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 (\Delta x)^4}\right) \tag{I.85}$$

Comme la figure I.26 le montre, l'évolution du paquet d'ondes ne se réduit pas simplement à un déplacement à la vitesse v_g, mais conduit également à un élargissement de celui-ci au cours du temps.

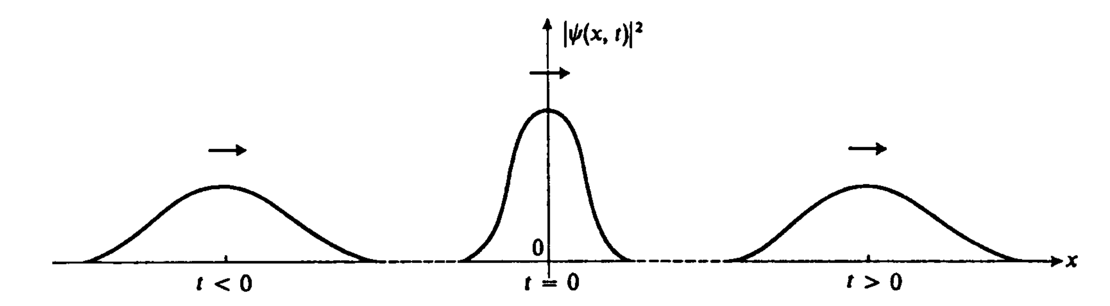


Fig. I.26 :*Etalement du paquet d'ondes*

Le principe de correspondance

Calculons maintenant la valeur moyenne $\langle x \rangle$ d'une particule libre représentée à l'aide d'un paquet d'ondes gaussien. Vu la forme de $\mid \Psi(x, t) \mid^2$ (I.83) on obtient immédiatement :

$$\langle \left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mid \Psi(x, t) \mid^2 \left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right) dx = 0$$

c'est-à-dire :

$$\langle x \rangle = \frac{\hbar k_0 t}{m} = v_g t \tag{I.86}$$

[62]Cette relation peut également être obtenue par calcul direct en utilisant l'expression de la densité de probabilité $\mid \Psi(x, t) \mid^2$; elle peut encore s'écrire

$$[\Delta x(t)]^2 = [\Delta x(0)]^2 + \left(\frac{\Delta p_x}{m}\right)^2 t^2$$

.

En outre, à l'aide de la fonction d'onde donnée par la transformée de Fourier inverse

$$\begin{aligned}\varphi(k,t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi(x,t)\ e^{-ikx}dx \\ &= \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sigma\right)^{\frac{1}{2}}\ e^{-\sigma^2(k-k_0)^2}\ e^{-i\omega(k)t} \\ &= \varphi(k,0)\ e^{-i\omega(k)t}\end{aligned} \tag{I.87}$$

qui représente l'état de la particule libre dans l'espace des impulsions $p_x = \hbar k$, on obtient directement

$$\begin{aligned}\langle p_x\rangle &= \hbar\int_{-\infty}^{+\infty} \mid \varphi(k,t)\mid^2\ kdk \\ &= \hbar k_0\end{aligned} \tag{I.88}$$

Il en résulte que la vitesse moyenne de la particule libre est égale à :

$$\langle v_x\rangle = \frac{\langle p_x\rangle}{m} = \frac{\hbar k_0}{m} = v_g \tag{I.89}$$

et

$$\langle x\rangle = \langle v_x\rangle.t \tag{I.90}$$

C'est la loi classique de Newton. Nous constatons donc que la valeur moyenne quantique des observables satisfait aux équations classiques. Cette connection, qui peut être généralisée pour un mouvement quelconque, s'appelle "*le principe de correspondance*".

I.6 Conclusions : Caractéristiques essentielles de la Théorie quantique

Des grands débats sur la physique moderne et des nouvelles mesures réalisées résulte le modèle suivant de la "Théorie quantique" : Il faut décrire la réalité physique par le caractère probabiliste des phénomènes physiques observés.

1. Les faits expérimentaux montrent que la lumière et la matière satisfont au *principe de complémentarité* (Max Born), c'est-à-dire possèdent toutes deux un caractère corpusculaire et un caractère ondulatoire. Ceci conduit à décrire un corpuscule microscopique libre (électron, proton, photon, etc.) à l'aide d'un paquet d'ondes. Cette description est en accord avec le *principe de superposition* et les *hypothèses de Planck* (quantas) et de *Louis de Broglie* (à une particule d'impulsion $\vec{p}$ on associe une onde de longueur d'onde $\lambda = \frac{\hbar}{|\vec{p}|}$).
2. Le *caractère déterministe et causal du concept classique* de trajectoire admettant une *variation continue des grandeurs physiques* est remplacé par le *caractère probabiliste* de la *théorie quantique.* Ainsi, l'incertitude sur les mesures de l'impulsion et de la position d'une particule sont liées par les *relations d'incertitude de Heisenberg.* L'amplitude de probabilité de présence d'une particule est décrite par une *fonction d'onde* $\Psi(\vec{r}, t)$ et la quantité $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ représente la *densité de probabilité* à l'instant t dans l'élément $d\vec{r}$.
3. Les mesures d'une *grandeur physique* peuvent se présenter sous forme de *sauts quantiques* en accord avec le *principe de décomposition spectrale.*
4. La valeur moyenne quantique d'une grandeur physique satisfait à la loi classique, en accord avec le *principe de correspondance* (Théorème d'Ehrenfest).

I.7 Exercices sur les bases expérimentales de la mécanique quantique

Dans cette section, nous poursuivrons deux buts essentiels : d'une part, déterminer les ordres de grandeur des distances, forces, champs, ... rencontrés en physique atomique et, d'autre part, apprendre à les évaluer sans devoir se préoccuper des unités.

Paramètres importants en physique quantique	
$c = 2.997925.10^{10}$ cm/s	1 eV = 11.605 K
$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.52917 \mathring{A}$	1 eV = 1.24 μm
$\bar{\lambda} = \frac{\hbar}{mc} = 3.861592.10^{-3} \mathring{A}$	1 eV = $2.42.10^{14}$ s^{-1}
$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 7.297351.10^{-3}$	$m_0 = 9.1091.10^{-28}$ gr
$R_\infty = \frac{e^2}{2a_0} = 13.6058$ eV	$1\mu m = 10^{-6}$ m
$m_0c^2 = 0.511$ MeV	1 Fermi = 10^{-13} cm
$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0c} = 5.78817.10^{-9}$ eV/G	$\hbar = 6.5819.10^{-16}$ eV sec
$m_pc^2 = 938.211$ MeV	$k_B = 8.6171.10^{-5}$ eV/K
$m_p = 1860$ m$_e$	$R = 8.3143.10^7$ ergs/mole K
$m_n = 1.6747.10^{-27}$ kg	$N_0 = 6.022.10^{23}$ molec/mole
1 eV = 23 05 kcal/mole	1 GeV = 10^9 eV
1 eV = 8066 cm^{-1}	$\lambda\nu = c$
	1 Gauss = 10^{-4}Tesla
$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24\ .\ 10^{-4}}{\lambda\ (\text{cm})}$ eV	
$\mu m = 10^{-6}$ m $= 10^{-4}$ cm $= 10^4 \mathring{A}$ $= 10^3$ nm	

E (eV)	: 0.01	0.1	1	1.5	2	2.5	3	3.5
λ (μ)	: 124	12.4	1.24	0.82	0.62	0.5	0.41	0.35
λ (cm^{-1})	: 80.6	806	8064	12195	16129	20000	24390	28571
ν (10^{14} sec^{-1})	: 0.02	0.24	2.4	3.6	4.8	6	7.2	8.45

I.7.1 Valeurs caractéristiques

Vitesse de la lumière	c	$2.997925\ 10^{10}$ cm/s
Masse au repos de l'électron	m_0	$9.1091\ 10^{-28}$ gr
Charge de l'électron	e	$4.80298\ 10^{-10}$ u.e.s.
		$1.60206\ 10^{-19}$ Cb
Rayon de Bohr	$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 c^2}$	0.52917 $\mathring{A}$
	$(a_0)^3$	0.14817865 $\mathring{A}^3$
Longueur d'onde de Compton	$\lambda = \frac{h}{m_0 c}$	$2.42621\ 10^{-2}$ $\mathring{A}$
Longueur d'onde de l'électron	$\bar{\lambda} = \frac{\hbar}{m_0 c}$	$0.386144\ 10^{-2}$ $\mathring{A}$
Constante de Planck	h	$4.136\ 10^{-15}$ eV.s.
		$6.626\ 10^{-27}$ ergs.s.
Constante de Planck rationnalisée	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$6.5819\ 10^{-16}$ eV.s.
		$1.0545\ 10^{-27}$ ergs.s.
Constante de structure fine	$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$	$\frac{1}{137.0388}$
Constante de Boltzmann	k	$8.6171\ 10^{-5}$ eV/deg
		$1.38044\ 10^{-16}$ ergs/deg
Nombre d'Avogadro	N_0	$6.0225\ 10^{23}$ molécules/mole
Unité atomique d'énergie	$E_0 = \frac{e^2}{a_0} = \frac{m_0 e^4}{\hbar^2}$	27.27 eV
Energie au repos de l'électron	$m_0 c^2$	0.511 MeV
du proton	$m_p c^2$	938.211 MeV
du neutron	$m_n c^2$	939.505 MeV
1 uma	u	$1.66053\ 10^{-24}$ gr
Magnéton de Bohr	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0 c}$	$9.2712\ 10^{-21}$ ergs/Gauss
		$0.5788\ 10^{-8}$ eV/Gauss
Masse du proton	m_p	$1.67239\ 10^{-24}$ gr
		$\equiv 1860\ m_0$
Masse du neutron	m_n	$1.6747\ 10^{-24}$ gr
Rapport gyromagnétique de l'électron	γ_e	2
	γ_p	2.675
Constante de Rydberg	R_∞	$1,097373\ 10^5$ cm^{-1}
		13.6 eV

I.7.2 Conversion d'unités physiques

$$1 \text{ eV} = 1.60206\ 10^{-12} \text{ ergs} = 2.42\ 10^{14}\ \text{s}^{-1} = 8066\ \text{cm}^{-1} = 11.605\ K$$

1 Tesla = 1 Weber/m^2 = 10^4 Gauss

1 Ampère = 3 10^9 Ues CGS

1 Ampère/m = $4\pi\ 10^{-3}$ Oersted

1 Joule = 10^7 ergs

1 Coulomb = 3 10^9 Ues CGS

1 Volt = $\frac{1}{300}$ Ues CGS

1 Volt/m = $\frac{1}{3}10^{-4}$ Ues CGS

1 Watt = 10^7 ergs/sec

1 Fermi = 10^{-15} m ; 1 kilowatt-heure = 306 10^6 Joules

I.7.3 Electromagnétisme en systèmes de Gauss et MKSA

	Système de Gauss	Système MKSA
Equations de Maxwell	$\text{div } \vec{D} = 4\pi\rho$	$\text{div } \vec{D} = \rho$
	$\text{rot } \vec{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = 4\pi\frac{\vec{j}}{c}$	$\text{rot } \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{j}$
	$\text{div } \vec{B} = 0$	$\text{div } \vec{B} = 0$
	$\text{rot}\vec{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$	$\text{rot } \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$
Force de Lorentz	$\vec{F} = q\left\{\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{B}\right\}$	$\vec{F} = q\{\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}\}$
Densité d'énergie	$W = \frac{1}{8\pi}\ (\vec{E}.\vec{D} + \vec{B}.\vec{H})$	$W = \frac{1}{2}\ (\vec{E}.\vec{D} + \vec{B}.\vec{H})$
Vecteur de Poynting	$\vec{S} = \frac{c}{4\pi}\ (\vec{E} \wedge \vec{H})$	$\vec{S} = (\vec{E} \wedge \vec{H})$
Diélectrique	$\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$	$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} \qquad \varepsilon = \varepsilon_0 \quad \varepsilon_r$
Isotrope	$\vec{H} = \frac{1}{\mu}\vec{B}$	$\vec{H} = \frac{1}{\mu}\vec{B} \qquad \mu = \mu_0 \quad \mu_r$
non dispersif	$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$	$\vec{D} = \vec{\varepsilon_0}\vec{E} + \vec{P}$
et immobile	$\vec{P} = \xi_e\vec{E}$	$\vec{P} = \xi_e\varepsilon_0\vec{E}$
	$\varepsilon = 1 + 4\pi\xi_e$	$\varepsilon_r = 1 + \xi_e$
	$\vec{H} = \vec{B} - 4\pi\vec{M}$	$\vec{H} = \frac{1}{\mu}\vec{B} - \vec{M}$
	$\vec{M} = \xi_m\vec{H}$	$\vec{M} = \xi_m\vec{H}$
	$\mu = 1 + 4\pi\xi_m$	$\mu_r = 1 + \xi_m$
Dans le vide	$\vec{D} = \vec{E}$	$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E}$
		$\mu_0 = 4\pi\ 10^{-7}$ Web/A.m
	$\mu = \varepsilon = 1$	$\mu_0\varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$
	$\vec{H} = \vec{B}$	$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0}\vec{B}$
		$\varepsilon = 8.85\ 10^{-12}$ Farad/m

	Système de Gauss	Système MKSA
Théorie de Lorentz potentiel scalaire potentiel vecteur	 V $\vec{A}$	 V $\vec{A}$
Relation avec les champs électromagnétiques	$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\text{grad}} V$ $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$	$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\text{grad}} V$ $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$
Condition de Lorentz	$\text{div } \vec{A} + \frac{\mu\varepsilon}{c}\frac{\partial V}{\partial t} = 0$	$\text{div } \vec{A} + \mu\varepsilon\frac{\partial V}{\partial t} = 0$
Equations de propagation	$\nabla^2 V - \frac{\varepsilon\mu}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = -4\pi\frac{\rho}{\varepsilon}$ $\nabla^2 \vec{A} - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -4\pi\mu\frac{\vec{j}}{c}$	$\nabla^2 V - \varepsilon\mu\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}$ $\nabla^2 \vec{A} - \varepsilon\mu\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -\mu\vec{j}$
Vitesse de propagation dans le vide, dans un diélectrique	$v \equiv c$ indice de réfraction $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ $v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon.\mu}} = \frac{c}{n}$	$v \equiv c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}$ $n = \sqrt{\varepsilon_r\mu_r}$ $v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r\mu_r}} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{c}{n}$
Solutions élémentaires	*Loi de Coulomb* $V = \frac{1}{\varepsilon}\frac{Q}{r}$ $\vec{E} = -\frac{1}{\varepsilon}\frac{Q}{r^2}\frac{\vec{r}}{r}$ $W_e = \frac{1}{\varepsilon}\frac{Q\,Q'}{r}$ *Loi de Biot-Savart* $d\,\vec{A} = \mu\frac{I\,\vec{d\ell}}{c\,r}$ $d\,\vec{B} = \mu\frac{I\,\vec{d\ell}}{c\,r^2} \wedge \frac{\vec{r}}{r}$ $d\,W_m = \mu\frac{I\,\vec{d\ell} I'\,\vec{d\ell'}}{c^2 r}$	*Loi de Coulomb* $V = \frac{1}{4\mu\varepsilon_0}\frac{1}{\varepsilon_r}\frac{Q}{r}$ $\vec{E} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\varepsilon_r}\frac{Q}{r^2}\frac{\vec{r}}{r}$ $W_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\varepsilon_r}\frac{Q\,Q'}{r}$ *Loi de Biot-Savart* $d\,\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi}\mu_r\, I\frac{\vec{d\ell}}{r}$ $d\,\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi}\mu_r\, I\frac{\vec{d\ell}}{r^2} \wedge \frac{\vec{r}}{r}$ $d\,W_m = \frac{\mu_0}{4\pi}\mu_r\frac{I\,\vec{d\ell}\,I'\,\vec{d\ell'}}{r}$

I.7.4 Exercices résolus

Exercice I.1

Partant des données suivantes :
charge de l'électron : $e = 4.802\ 10^{-10}$ U.e.s.
masse de l'électron : $m_0 = 9.109\ 10^{-28}$ gr
constante de Planck : $\hbar = 1.055\ 10^{-27}$ erg.s.
vitesse de le lumière : $c = 2.998\ 10^{10}$ cm/s.

a. Calculez les valeurs numériques du rayon de Bohr a_0, ou unité atomique de longueur (en cm et en $\mathring{A}$), de l'énergie d'ionisation E_0 de l'atome d'hydrogène (en électron-volt) et de l'unité atomique d'énergie ($2E_0$).

Solution :

(a) Quantification de la trajectoire

$$\oint \vec{p}\,\vec{ds} = nh$$

$$2\pi r.mv = nh$$

$$\boxed{v = \frac{n\hbar}{m_0 r}}$$

Cette relation est connue sous le nom de 1^{er}postulat de Bohr. C'est une condition restrictive qui n'est pas présente dans un traitement classique, car classiquement :

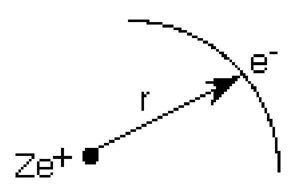
(b) Force centripète ≡ Attraction électrostatique

$$m_0\,\omega^2 r = \frac{m_0 v^2}{r} \equiv \frac{eZ.e}{r^2}$$

conduit à

$$\boxed{v = \sqrt{\frac{Z\,e^2}{m_0 r}}}$$

Il n'y a donc aucune limitation dans le nombre de solutions pour v.



mais en combinant les deux relations, on a :

$$\boxed{r = \frac{n^2\hbar^2}{Ze^2 m_0}}$$

Pour l'atome d'hydrogène $\quad Z = 1$

$$n = 1 \longrightarrow a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = \frac{(1.055)^2 10^{-54}}{9.109\ 10^{-28}(4.802)^2 10^{-20}} = 0.529\ 10^{-8}\ \text{cm}$$
$$= 0.529\mathring{A}$$

Energie totale =

Energie potentielle : $\displaystyle\int_\infty^r F_{\text{attr.}} dr = -\int_\infty^r \frac{Ze^2}{r'^2} dr' = -\frac{Ze^2}{r}$

d'où :

$$\begin{aligned} E &= -\frac{Z|e|^2}{r} + \frac{1}{2}mv^2 \\ &= -\frac{1}{2}\frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2}Ze^2\ \frac{Ze^2 m_0}{n^2\hbar^2} \\ &= -\frac{1}{2}(Ze^2)^2 \frac{m_0}{n^2\hbar^2} \end{aligned}$$

Pour l'atome d'hydrogène $\quad Z = 1$

$$n = 1 \qquad \left[E_0 = -\frac{1}{2}\frac{m_0 e^4}{\hbar^2} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{a_0}\right]$$

$$E_0 = \frac{9.109\ 10^{-28}(4.802)^4\ 10^{-40}}{2.(1.055)^2\ 10^{-54}} = -0.2176\ 10^{-10}\ \text{ergs}$$
$$= -13.55\ \text{eV}$$

Unité atomique d'énergie :

$$2I = \mid 2E_0 \mid = \frac{e^2}{a_0} = \frac{(4,802)^2\ 10^{-20}}{0,529\ 10^{-8}} = 43,59\ 10^{-12}\ \text{ergs}$$
$$= 27,1\ \text{eV}$$

b. Calculez le rapport $\frac{v}{c}$ l'exprimant au moyen de la constante de structure fine

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$$

La vitesse de l'électron sur la 1re orbite de Bohr est donnée par la relation

$$v = \frac{\hbar}{m_0\ a_0} = \frac{\hbar}{m_0 \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}} = \frac{e^2}{\hbar}$$

Lorsque l'on demande une vitesse, on doit de suite penser à une vitesse caractéristique telle que la vitesse de la lumière $c = 2.998\ 10^{10}$ cm/s. Ceci permet d'obtenir une grandeur sans dimensions

$$\frac{v}{c} = \frac{e^2}{\hbar c} = \alpha = \frac{1}{137}$$

qui interviendra dans la détermination de la structure fine de l'atome d'hydrogène (voir chapitre V).

c. Calculez le champ électrique ε (en V/cm) que le proton exerce sur l'électron, dans la première orbite de Bohr.
La force du proton sur l'électron est

$$F = e\,\varepsilon \equiv \frac{e^2}{a_0^2}$$

$$\text{d'où } \varepsilon = \frac{e^2}{a_0}.\frac{1}{e\ a_0} = \frac{27.1\ \text{eV}}{e\ a_0} = \frac{27.1}{0.529\ 10^{-8}\ \text{cm}}\ V$$
$$= 51.23\ 10^8\ \text{Volt/cm}$$

C'est donc un champ électrique très important.

d. Calculez le champ magnétique (en Gauss) qui produirait une force numériquement égale à l'attraction du proton, pour ce même électron.
Attraction du proton $\vec{F} = -e\,\vec{\varepsilon} = -e\dfrac{e}{a_0^2}\dfrac{\vec{r}}{\mid r \mid}$
Force produite par un champ magnétique $\vec{B}$ (Force de Lorentz)

$$\vec{F} = -e\,\frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{B}$$

$$\text{d'où } \vec{B} \perp \vec{v}$$

$$\text{en identifiant } -e\underbrace{\varepsilon}_{\frac{e}{a_0^2}} = -e\underbrace{\frac{v}{c}}_{\frac{1}{137}} B$$

on obtient le champ équivalent

$$B = \frac{e}{a_0^2}.137 = \underbrace{\underbrace{51,23\ 10^8}_{\text{Volts/cm}}.\frac{1}{300}}_{\text{Ues de potentiel/cm}}.137$$

$$= 2.34\ 10^9 \text{ (Gauss)}$$

Or

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0c} = 0,5788\ 10^{-8} \text{ eV/Gauss}$$

$$\mu_B B = 137 \times 51.23\ 10^8 \frac{\text{V}}{\text{cm}}.\ e\frac{1}{2}\underbrace{\frac{\hbar}{m_0c}}_{0.386\ 10^{-10}\text{ cm}} = \frac{137}{2} \times 51.23\ 10^8\ e \times \frac{\text{V}}{\text{cm}}\ 0.386\ 10^{-10} \text{ cm}$$

$$\text{d'où } B = \frac{137}{2}\ 51.23\ 10^8\ \frac{0.386\ 10^{-10}}{0.5788\ 10^{-8}} \quad \text{Gauss} = 2,34\ 10^9 \text{ Gauss}$$

e. Calculez le champ magnétique, (Gauss) développé par l'électron à l'endroit du proton.
Le champ magnétique vaut $\vec{B} = \dfrac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{D}$.

$$\text{ici} \begin{cases} \vec{B} \equiv \vec{H} \\ \vec{D} \equiv \varepsilon \\ \text{et } \vec{v} \perp \vec{D} \end{cases}$$

$$\mid \vec{B} \mid = \alpha.\varepsilon = \frac{1}{137}\ 51.23\ 10^8 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$$

$$\mu_B B = \frac{51.23\ 10^8\ 0.386\ 10^{-10}}{2 \times 137} \text{ où } \frac{\hbar}{m_0c} = 0,386\ 10^{-10} \text{ cm}$$

$$B = \frac{51.23 \times 0.386\ 10^{-2}}{2 \times 137 \times 0.5788\ 10^{-8}} = 1.24\ 10^5 \text{ Gauss (Oersted)}$$

N.B. : $\dfrac{e^2}{a_0} = \dfrac{m_0e^4}{\hbar^2} = \left(\dfrac{e^2}{\hbar c}\right).m_0c^2 = \alpha^2.0,511$ MeV

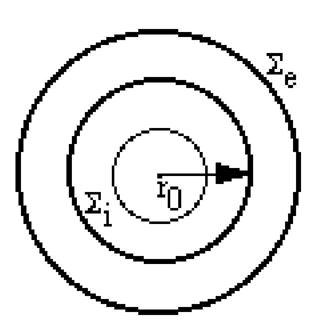
A RETENIR	
	$\alpha = \dfrac{e^2}{\hbar c} = \dfrac{1}{137}$
Longueur	$\dfrac{\hbar}{m_0 c} = 0.39\ 10^{-2} \mathring{A}$
	$\mu_B = \dfrac{e\hbar}{2m_0 c} = 0.58\ 10^{-8}$ eV/Gauss
Energie	$m_0 c^2 = 0.511$ MeV

Exercice I.2 : Rayon classique de l'électron

Comme la seule énergie au repos de l'électron est son "énergie électrostatique" W, on peut écrire suivant la relativité restreinte

$$m_0 c^2 = W$$

Abraham-Lorentz émettent l'hypothèse que l'électron peut être considéré comme une sphère chargée uniformément en volume. Calculons son énergie :



Couronnes sphériques

Par le théorème de Gauss, le champ à l'*intérieur* de la sphère r_0 est donné par

$$\underbrace{\int_{\Sigma_i} \vec{E}_i . ds}_{E_i . 4\pi r^2} = 4\pi q_{\text{int}} = 4\pi \left(\frac{e}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} \right) \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$E_i = \frac{e}{r_0^3}\, r$$

Le champ à l'extérieur de la sphère de rayon r_0 vaut :

$$\int_{\Sigma_e} \vec{E}_e . \vec{ds} = 4\pi e \qquad E_e = \frac{e}{r^2}$$

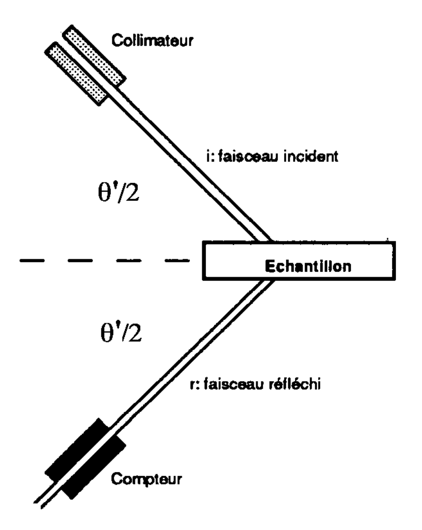
$$\text{Energie électrostatique} \quad W = \frac{1}{8\pi}\int |E|^2 dr^3 = \frac{4\pi}{8\pi}\int_0^\infty E^2(r) r^2 dr$$
$$= \frac{e}{2}\int_0^{r_0} r^2 \left(\frac{r}{r_0^3}\right)^2 dr + \frac{e}{2}\int_{r_0}^\infty r^2\left(\frac{1}{r^2}\right)^2 dr$$
$$= \frac{1}{10}\frac{e^2}{r_0} + \frac{1}{2}\frac{e^2}{r_0}$$

L'énergie électrostatique de l'électron est donc de l'ordre de $\boxed{\frac{e^2}{r_0}}$ d'où de

$$m_0c^2 = \frac{e^2}{r_0}, \text{ on a } r_0 = \frac{e^2}{m_0c^2} = 2.8\ 10^{-13} \text{ cm}$$

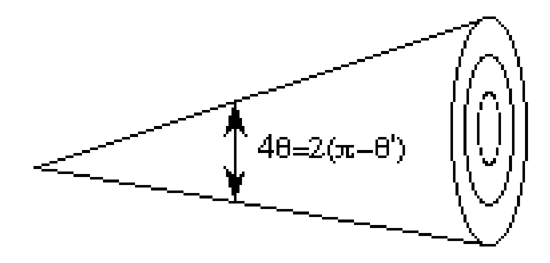
Exercice I.3 : Diffraction cohérente des neutrons lents

On diffracte un faisceau de neutrons lents monochromatiques, d'une énergie de 0.07 eV, par de l'aluminium polycristallin (méthode de Debye-Scherrer). La structure de ce métal est cubique à faces centrées, avec un paramètre cristallin de $a = 4.04 \mathring{A}$.
Calculez les angles de diffraction $\theta\prime$ correspondant aux quatre premiers maxima.



Dispositif expérimental de Wollan et Shull : la table portant le compteur tourne deux fois plus vite que celle sur laquelle se trouve l'échantillon

On observe des cônes d'angles $4\theta = f(\lambda, d)$ (λ : longueur d'onde du faisceau) représentés à la figure ci-dessous.



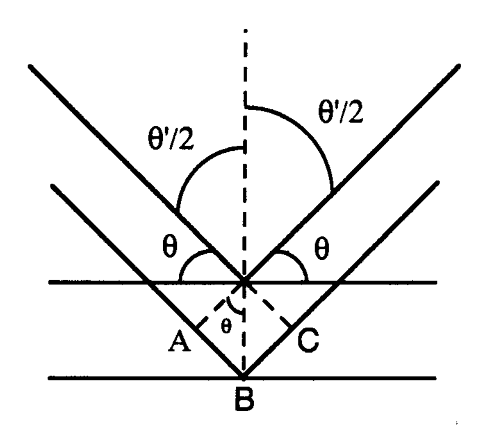
Réponse : $\lambda = 1081\mathring{A}$

h	k	ℓ	n	θ′
1	.	.	1	164.6°
1	1	.	1	158.2°
1	1	1	1	153.2°
1	.	.	2	149°

Pour l'aluminium, $d_{hk\ell} = \frac{a}{\sqrt{k^2+\ell^2+h^2}}$ (où λ est la longueur d'onde et d la distance réticulaire donnée par i).
Avec la loi de Bragg,

$$AB + BC = 2d\ \sin\theta = n\lambda$$

comme le montre la figure ci-dessous.



Exercice I.4

Déterminez le rayon de Bohr et l'énergie E_1 de l'état fondamental dans le cas

- d'un atome d'Hélium ionisé ${}^4_2He^+$
- du positronium : $e^+ + e^-$
- du mésonium : 1 proton et un méson négatif, de masse 207 m_0
- deux neutrons liés par leur champ gravifique

Données :

- Constante de gravitation $G = 6.67\ 10^{-11} \frac{\text{Newt.}m^2}{\text{Kg}^2}$
- $\hbar = 1.0545$ Joule.sec

Réponses :

	H_e^+	Positronium	Mésonium	Deux neutrons
r_B	$0.265\ \AA$	$1.058\ \AA$	$28.4\ 10^{-4}\ \AA$	$0.35\ 10^{25}$ cm
E_ℓ	-54.2 eV	-6.775 eV	-2523.96 eV	$1.64\ 10^{-73}$ eV

Exercice I.5 : Effet photo-électrique

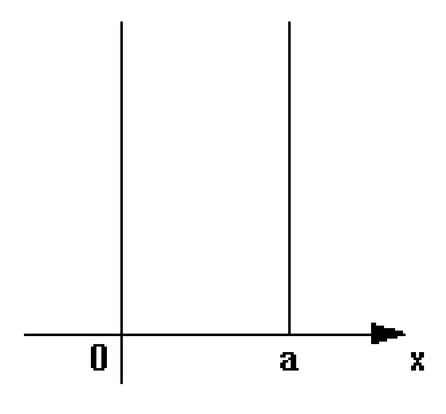
Quelle est l'énergie cinétique des photoélectrons émis par une surface de tungstène (photocathode) à l'aide d'une lumière ultraviolette de longueur d'onde 1940 $\AA$? Exprimez le résultat en eV. Le seuil photoélectrique du tungstène est de 2300 $\AA$.
Suggestion : Calculez $\frac{E_{\text{cinét.}}}{m_0 c^2}$ en introduisant

$$\frac{h}{m_0 c^2} = 2.426\ 10^{-2} \AA$$

Réponse : $E_{\text{cinét.}} = 1$ eV

Exercice I.6

Appliquez la règle de quantification de Bohr-Sommerfeld au cas d'une particule de masse m assujettie à se mouvoir dans la direction $0X$. En $X = 0$ et $X = a$, la particule subit une collision élastique sur une paroi rigide. Déterminez le spectre d'énergie ($n = 1, 2, 3$).



Puits infini

- Calculez $E_2 - E_1$ en eV pour

  $a = 1$ cm $\quad m = 1$ gr
  $a = 1\ \AA \quad m_0 = 5.1\ 10^{-28}$ gr

- Calculez E_1 d'un proton dans une boîte unidimensionnelle de $a = 10^{-12}$ cm.

– Un électron se meut dans une boîte de dimensions 10^{-8} cm, $3\ 10^{-8}$ cm, $2\ 10^{-8}$ cm. Trouvez l'énergie la plus basse pour laquelle les 3 nombres quantiques sont différents de zéro.
– Appliquez la relation d'incertitude à ce problème.

Exercice I.7

Quel est le temps (en sec) d'une révolution de l'électron sur la première orbite de Bohr ? Donnez d'abord cette expression en fonction de e, h et m.

Exercice I.8

Quelle est, dans la théorie de Bohr, l'énergie d'ionisation des ions H^+, He^+, Li^{++}, Be^{+++} (en eV) ?

Exercice I.9

Ecrivez la relation fondamentale de l'effet photoélectrique. Appliquez la à la série de mesures suivantes sur le sodium :

Potentiel pour lequel le courant photoélectrique s'annule	
Longueur d'onde λ en $\mathring{A}$	V en volt
3125	-2.043
3650	-1.485
4047	-1.295
4339	-0.915
5461	-0.382

Déterminez la fréquence seuil et la constante de Planck (faites un graphique eV en fonction de ν).
Réponses : $\nu_0 = 1.04\ 10^{15}$ sec^{-1} et $h = 4.13\ 10^{-15}$ eV.sec

Exercice I.10

L'hélium liquide subit une transition de phase vers un état "superfluide" à 4.2K. Comparez la longueur d'onde de de Broglie des atomes à cette température (énergie cinétique : 3/2 kT) avec la distance moyenne entre atomes dans le fluide de densité $d = 0.13$ gr/cm^3.
Conseil : Consultez un livre de mécanique statistique.

Exercice I.11 : Conservation de l'énergie et de l'impulsion lors d'une transition

Soient E_0, E_1 deux niveaux d'énergie d'un atome de masse M au repos.

– Calculez la fréquence du photon émis lors de la transition $E_1 \to E_0$, en tenant compte du recul, l'atome étant supposé initialement au repos.
– Calculez la fréquence du photon absorbé dans la transition inverse $E_0 \to E_1$, l'atome étant supposé initialement au repos.

- A quelle vitesse faut-il déplacer la cible absorbante pour qu'elle soit en mesure d'absorber les photons émis par la source ? On négligera ici le rôle des forces de liaison des atomes dans la cible et la source.
- Application numérique dans le cas de ${}^{191}_{77}Ir$ où on a $E_0 - E_1 = 0,129$ MeV.
- Si la durée de vie du niveau E_1 est de 10^{-10} s., comparez la largeur de raie et le déplacement dû au recul. Concluez sur la possibilité d'une résonance. Comparez la situation pour un rayonnement γ de 100 keV et pour une émission infrarouge ou ultraviolette.

Réponses :

- $\hbar\omega_e = Mc^2\left[-1+\sqrt{1+\frac{2(E_1-E_0)}{Mc^2}}\right] \sim E_1 - E_0 - \frac{(E_1-E_0)^2}{2Mc^2} + \cdots$
- $\hbar\omega_a = Mc^2\left[1-\sqrt{1-\frac{2(E_1-E_0)}{Mc^2}}\right] \sim E_1 - E_0 + \frac{(E_1-E_0)^2}{2Mc^2}$
- $v = \frac{E_1-E_0}{Mc}$ Cette relation peut également être obtenue en considérant l'effet Döppler : $v = c.\left(\frac{\nu\prime - \nu}{\nu}\right)$
- Energie cinétique de la cible : $\frac{1}{2}M\left(\frac{E_1-E_0}{Mc^2}\right)^2.c^2 = 0.0467$ eV

$$v = 217.4 \text{ m/sec.}$$

Exercice I.12

Le potentiel d'extraction du sodium est 2 eV.

- Trouvez l'énergie maximum des photoélectrons éjectés lorsque la surface de sodium est éclairée au moyen d'une lumière de longueur d'onde $\lambda = 3015$ $\mathring{A}$.
- Calculez la longueur d'onde maximum qui produirait un courant photoélectrique.

Réponses :

- $T = 2$ eV
- $\lambda_0 = 6210$ $\mathring{A}$

Exercice I.13

Calculez la longueur d'onde de de Broglie associée à

- un électron
- un atome d'hydrogène
- un atome d'uranium

lorsque leur énergie cinétique est de 1 eV dans les trois cas.
Réponses :

- 12.3 $\mathring{A}$
- 0.287 $\mathring{A}$
- 0.0186 $\mathring{A}$

Exercice I.14 : Effet photoélectrique

Le seuil photoélectrique du sodium (Na) vaut $\lambda = 5420$ Å.
Calculez la vitesse maximum des photoélectrons éjectés par des photons de longueur d'onde $\lambda = 4000$ Å.
Réponse : $v = 5.36\ 10^5$ m/sec.

Exercice I.15

Calculez la longueur d'onde de de Broglie correspondant à l'énergie moyenne du mouvement thermique des atomes d'hélium à la température ambiante.
Réponse :$\lambda = 0.74$ Å.

Exercice I.16

Montrez que l'énergie des photons émis à 90° par effet Compton ne peut être supérieure à l'énergie au repos de l'électron m_0c^2.

Exercice I.17

Calculez la vitesse et l'énergie cinétique d'un électron et d'un neutron dont la longueur d'onde de de Broglie est 1 Å.
Réponses :

Pour l'électron :	$7,27\ 10^8$ cm/s
	150 eV
Pour le neutron :	$3.96\ 10^5$ cm/s
	0.082 eV

Exercice I.18

Montrez que, pour une particule relativiste, la longueur d'onde de de Broglie est donnée par

$$\lambda = \frac{h}{m_0 c \sqrt{\left(\frac{T}{m_0 c^2}\right)^2 - 1}}$$

si m_0 est la masse au repos de la particule et T son énergie cinétique.

Rappel : $W = T + m_0c^2 = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}$ est l'énergie totale d'une particule libre.

Exercice I.19

Montrez comment la théorie de Bohr pour l'atome d'hydrogène a permis d'expliquer la formule de Balmer

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

donnant le nombre d'onde des raies de l'hydrogène.
Calculez la valeur de la constante de Rydberg R en cm^{-1}. Que devient cette valeur de R si on remplace la masse de l'électron par la masse réduite du système électron-proton ?
Réponses : $R = 109\ 736\ \text{cm}^{-1}$ $\quad R_H = 109\ 676\ \text{cm}^{-1}$

Exercice I.20

Calculez la longueur d'onde (de Louis de Broglie) asociée aux électrons de 600 KeV.Discutez la correction relativiste. Quelle matière peut-on explorer avec ces électrons ?
Suggestions :

De l'énergie totale :

$$\begin{aligned} W &= [p^2c^2 + (m_0c^2)^2]^{1/2} \\ &= E_{\text{cinétique}} + m_0c^2 \end{aligned}$$

On obtient

$$\frac{\lambda}{\bar{\lambda}} = 2\pi \frac{m_0 c}{p}$$

avec

$$\frac{p}{m_0 c} = \sqrt{\frac{2E_c}{m_0 c^2}} \left(1 + \frac{E_c}{2m_0 c^2}\right)^{1/2}$$

et

$$\bar{\lambda} = \frac{\hbar}{m_0 c}$$

Exercice I.21

Que vaut la longueur d'onde des neutrons thermiques ($T = 300$ K) de masse m_n ?

$$\frac{1}{2} m_n v^2 = \frac{3}{2}\,\mathrm{K}_B\mathrm{T}$$

Exercice I.22

Que vaut la longueur d'onde d'un grain de poussière de masse $m = 10^{-12}$ gr propulsé à la vitesse $v = 0.1$ cm/sec ?

Exercice I.23

Appliquez la relation de quantification $\oint p.dq = nh$ (de Bohr-Sommerfeld-Wilson-Einstein) au problème de l'oscillateur harmonique à une dimension (1D).
Réponse : $E_n = nh\nu$. Ce résultat est-il satisfaisant ? (voir également Chap. II.8).

Exercice I.24

Vérifiez la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(k,t)|^2 dk = 1$$

pour un paquet d'ondes quelconque et en particulier pour un paquet d'ondes gaussien.

Exercice I.25

Montrez que l'étalement $\Delta k(t)$ d'un paquet d'ondes gaussien (I.82) reste constant au cours du temps. Justifiez votre réponse.

Exercice I.26

L'extension initiale (en $t = 0$) du paquet d'ondes "gaussien" associé à un proton vaut $\Delta x_0 = 10^{-12}$ $\mathring{A}$. Le proton se meut à la vitesse v, qui correspond à l'énergie cinétique $E_c = 1$ MeV. Après quelle distance l'extension du paquet d'onde est-elle doublée ? Comparez ce problème au cas d'une macroparticule de masse $m = 1$ gr.

Exercice I.27

Un paquet d'ondes est décrit par une distribution d'impulsions

$$\varphi(p, 0) = \left(\frac{1}{\delta}\right)^{1/2} e^{-|p-p_0|/\delta}$$

1. Que vaut $\psi(x, 0)$?
2. Que vaut $\Delta x \, \Delta p$?

I.8 Appendice A

Quelques représentations et propriétés de la *fonction delta de Dirac*[63] *: δ*

1. Définitions :
   Cette fonction est définie par la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \delta(x - x_0) f(x) = f(x_0) \tag{A.1}$$

   où $f(x)$ est une fonction quelconque.

2. Représentations :
   Une représentation simple de la fonction δ est donnée par la fonction

$$\delta(x) = \lim_{\alpha\to\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha x}{x} \tag{A.2}$$

   indiquée à la figure A1.

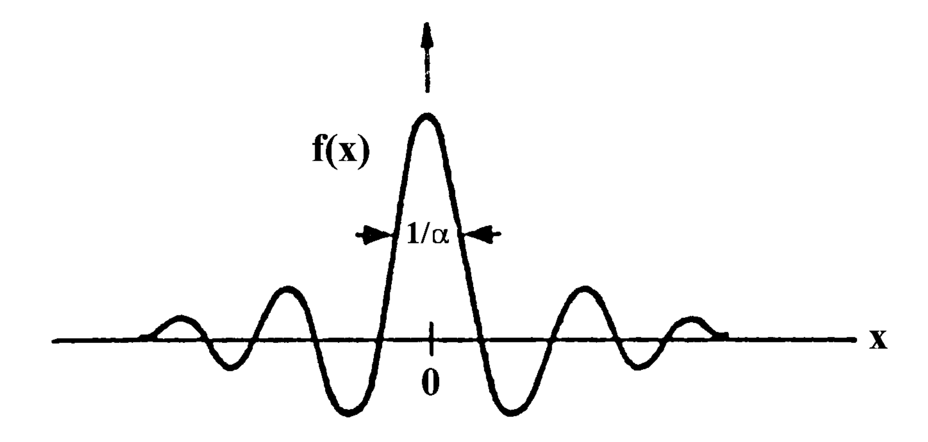


Figure A.1 :*Représentation de la fonction δ de Dirac dans la limite α → ∞.*

Cette courbe se rencontre fréquemment en physique (exemple : amplitude de diffraction, fonction d'autocorrélation d'un signal modulé, etc.).
Montrons qu'elle agit effectivement comme une fonction δ.
En effet, l'intégrale :

$$\begin{aligned} I &= \lim_{\alpha\to\infty} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} dx \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha x}{x} f(x) \\ &= \lim_{\alpha\to\infty} \frac{1}{i\pi} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} dx \frac{e^{i\alpha x}}{x} f(x) \end{aligned}$$

[63] Un résumé plus détaillé se trouve dans : C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë "Mécanique quantique Tome II" p. 1460 (Ed. Hermann 1977). Une étude approfondie de cette fonction (théorie des distributions) est élaborée dans le cours "Compléments de Mathématique" en 1^{re}licence en sciences physiques.

Posons maintenant $y = \alpha x$. Il vient

$$
\begin{aligned}
I &= \lim_{\alpha\to\infty} \frac{1}{i\pi} \int_{-\alpha\varepsilon}^{+\alpha\varepsilon} dy \frac{e^{iy}}{y} f\left(\frac{y}{\alpha}\right) \\
&= \frac{1}{i\pi} \lim_{\alpha\to\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{e^{iy}}{y} f\left(\frac{y}{\alpha}\right)
\end{aligned}
$$

Il y a donc un pôle en $y = 0$. La théorie des résidus fournit alors immédiatement :

$$I = \frac{1}{i\pi}\, i\pi\, f(0) = f(0)$$

Or on peut écrire

$$\frac{1}{\pi}\frac{\sin\alpha\, x}{x} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\alpha}^{+\alpha} dk\, e^{ikx}$$

D'où

$$\delta(x) = \lim_{\alpha\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-\alpha}^{+\alpha} dk\, e^{ikx}$$

et finalement

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dk\, e^{ikx} \qquad \text{(A.3)}$$

3. Transformation de Fourier :
   D'après la théorie des transformées de Fourier[64] nous pouvons écrire

$$\psi(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \overrightarrow{dk}\, \varphi(\vec{k})\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}$$

avec

$$\varphi(\vec{k}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d\overrightarrow{r'}\, \psi(\overrightarrow{r'})\, e^{-i\vec{k}.\overrightarrow{r'}}$$

et à une dimension

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk\, \varphi(k)\, e^{ikx} \qquad \text{(A.4)}$$

avec

$$\varphi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} dx'\, \psi(x')\, e^{-ikx'} \qquad \text{(A.5)}$$

En tenant compte de (5), l'expression (4) pour $\psi(x)$ devient donc

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} dx'\, \psi(x')\, e^{ik(x-x')}$$

[64] Voir par exemple A. Kyrala "Applied Functions of Complex Variables" (Ed. Wiley 1972) p. 170 - Consulter le cours de "Compléments de Mathématiques".

ou encore, en utilisant la représentation (3) pour δ

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \; \psi(x') \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \; e^{ik(x-x')} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \; \psi(x')\delta(x-x') = \psi(x)$$

4. Normalisation d'une onde plane monochromatique :
   Nous savons qu'une onde plane du type

$$\psi_k(x,t) = A \; e^{i(kx-\omega t)}$$

conduit au résultat

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_k(x,t)|^2 dx \to \infty$$

En posant $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ nous pouvons cependant normer cette onde à l'aide de la fonction δ. En effet, dans ce cas

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{k'}^*(x,t) \; \psi_k(x,t) \; dx &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \; e^{i(k-k')x} \\ &= \delta(k-k')\end{aligned}$$

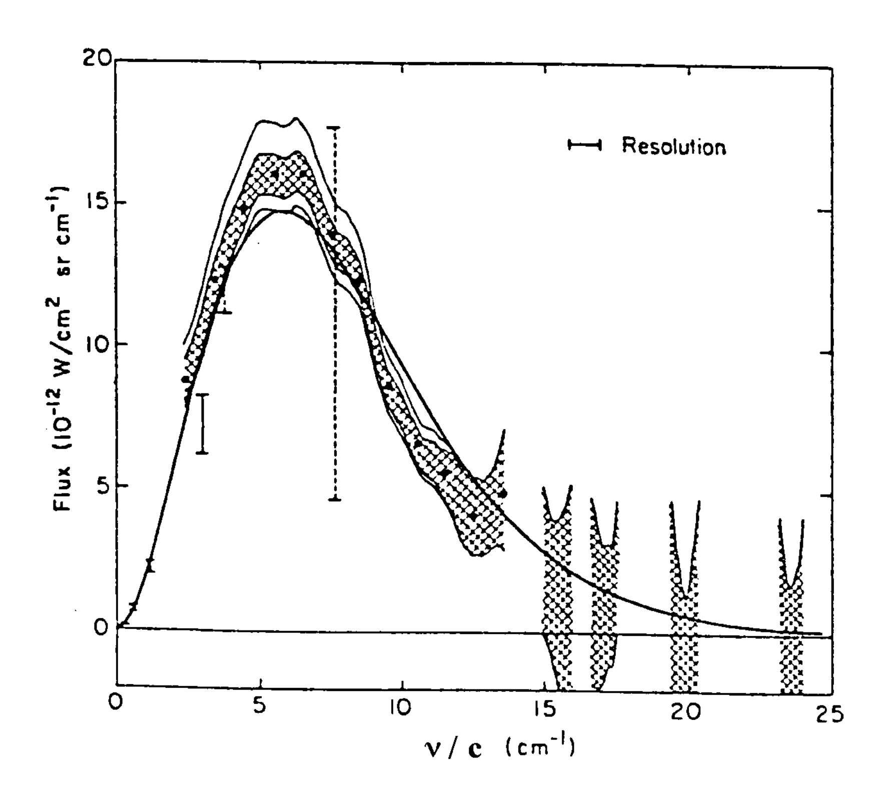


Figure A.2 :*Rayonnement d'un corps noir : les régions hachurées représentent les mesures du bruit de fond cosmique (voir D.P. Woody and P.L. Richards, Phys.Lett.* **42***, 925 (1979)). La courbe continue est prédite par la théorie du "Big Bang". Cette courbe possède un maximum pour* $(1/c)\nu_{max} = 5,8 \; cm^{-1}$ *qui correspond à une température* $T = 2,96°K$ *d'après la loi de Wien (équation I.14)*

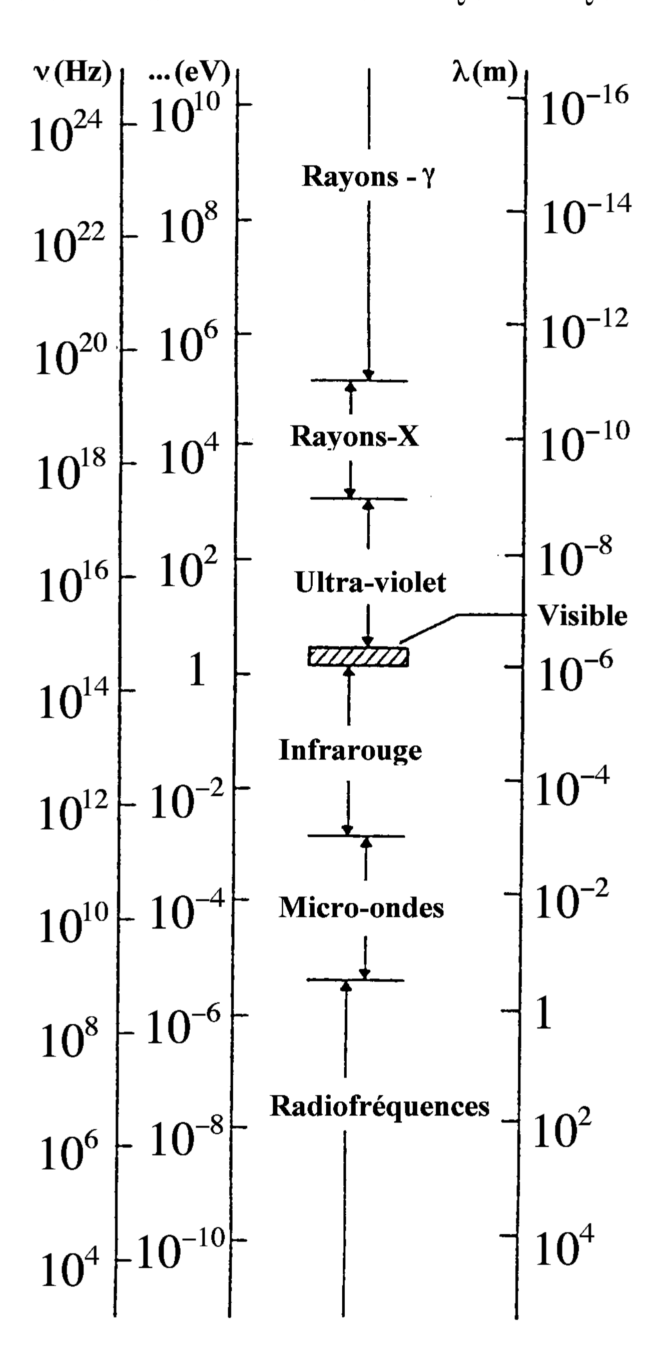


Figure A.3 :*Spectre électromagnétique* $h\nu = (eV) = \frac{124\ 10^{-4}}{\lambda\ (m)}$

I.9 Rappels mathématiques

I.9.1 Bibliographie

1. "Handbook of Mathematical Functions" Abramowitz and Stegun (ed. Dover)
2. "Table of integrals series and products" I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik (Acad. Press)
3. "Mathematical Methods of Physics" Mathews and Walker (ed. Benjamin) : Notes du cours du Prof. Feynman
4. "Special Functions and their Applications" N.N. Lebedev (ed. Pentice Hall)

I.9.2 Aide-mémoire mathématique pour le cours

Combinaison

$$\binom{n}{p} = C_n^p = \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-p+1)}{p!}$$

Binôme de Newton

$$\begin{aligned}(x \pm a)^n &= x^n \pm C_n^1 x^{n-1} a + C_n^2 x^{n-2} a^2 \pm \dots + (-1)^n a^n \\ a^n \pm b^n &= (a \pm b)(a^{n-1} \mp a^{n-2} b + a^{n-3} b \mp \dots)\end{aligned}$$

Equation du second degré

$ax^2 + bx + c = 0$ Solution : $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$

Analyse vectorielle

vecteur : $\vec{a} = (a_x, a_y, a_z)$
module : $|\,\vec{a}\,| = \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}$
produit scalaire :

$$\begin{aligned}\vec{a}.\vec{b} &= |\,\vec{a}\,|\,.\,|\,\vec{b}\,|\,.\cos\alpha \\ &= a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z\end{aligned}$$

produit vectoriel :

$$\vec{a} \wedge \vec{b} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix}$$

$$|\,\vec{a} \wedge \vec{b}\,| = |\,\vec{a}\,|\,.\,|\,\vec{b}\,|\,.\sin\alpha$$

$$(\vec{a} \wedge \vec{b}).\vec{c} = (\vec{b} \wedge \vec{c}).\vec{a} = -(\vec{a} \wedge \vec{c}).\vec{b}$$

$$\vec{a} \wedge (\vec{b} \wedge \vec{c}) = (\vec{a}.\vec{c})\vec{b} - (\vec{a}.\vec{b})\vec{c}$$

dérivée d'un vecteur : $\frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \lim_{\Delta t \to 0} \left[\frac{\vec{r}(t+\Delta t) - \vec{r}(t)}{\Delta t} \right]$
vecteur gradient : grad $f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right) = \vec{\nabla} f$
exemples : grad $\mid \vec{r} \mid = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}$ grad $f(\vec{r}) = \frac{df}{dr} \cdot \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}$
Flux d'un vecteur : $\Phi_{\vec{a}} = \int_S \vec{a}.\vec{n}\ ds$
Rotationnel d'un vecteur :

$$\text{rot } \vec{a} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ a_x & a_y & a_z \end{vmatrix} = \vec{\nabla} \wedge \vec{a}$$
$$= \left[\frac{\partial a_z}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial z}; \frac{\partial a_x}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial x}; \frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y} \right]$$

Divergence d'un vecteur : div $\vec{a} = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z} = \vec{\nabla}.\vec{a}$

Propriétés

$$\begin{aligned} \text{div } (m\vec{a}) &= m \text{ div } \vec{a} + \vec{a}.\text{grad } m \\ \text{rot } (m\vec{a}) &= m \text{ rot } \vec{a} + (\text{grad } m) \wedge \vec{a} \\ \text{div } (\vec{a} \wedge \vec{b}) &= -\vec{a}.\text{rot } \vec{b} + \vec{b}.\text{rot } \vec{a} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{grad } (\vec{a}.\vec{b}) &= \vec{a} \wedge \text{rot } \vec{b} + \vec{b} \wedge \text{rot } \vec{a} + (\vec{a}.\text{grad})\vec{b} + (\vec{b}.\text{grad})\vec{a} \\ \text{rot}(\vec{a} \wedge \vec{b}) &= \vec{a}.\text{div } \vec{b} - \vec{b}.\text{div } \vec{a} - (\vec{a}.\text{grad})\vec{b} + (\vec{b}.\text{grad})\vec{a} \\ \text{où} \quad (\vec{a}.\text{grad})\vec{b} &= (\vec{a}.\text{grad } b_x, \vec{a}.\text{grad } b_y, \vec{a}.\text{grad } b_z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{div (rot } \vec{a}) = 0 \qquad \text{et} \qquad \text{rot (grad } f) = \vec{0} \\ \text{div (grad } f) = \Delta f = \nabla^2 f \\ \text{grad (div } \vec{a}) = \text{rot (rot } \vec{a}) + \nabla^2 \vec{a} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Si div } \vec{b} = 0 \qquad \text{on peut trouver } \vec{a} \text{ tel que } \vec{b} = \text{rot } \vec{a} \\ \text{Si rot } \vec{b} = \vec{0} \qquad \text{on peut trouver } f \text{ tel que } \vec{b} = \text{grad } f \end{aligned}$$

Dérivée normale : $\frac{\partial \varphi}{\partial n} = \vec{n}.\text{grad } \varphi$

Théorème de Green

$\int_V (\varphi \Delta \Psi - \Psi \Delta \varphi) dV = \int_S (\varphi . \frac{\partial \Psi}{\partial n} - \Psi \frac{\partial \varphi}{\partial n}) dS$
Théorème de Gauss : $\int_V \text{div } \vec{a}\ dV = \int_S \vec{n}.\vec{a}\ dS$

Formule de Stokes

$\int_S \vec{n}.\text{rot}\ \vec{a}\ dS = \int_C \vec{a}.d\vec{S} = \int_C (a_x dx + a_y dy + a_z dz)$
Autres formules :

$$\int_V \text{rot}\ \vec{a}\ dV = \int_S (\vec{n} \wedge \vec{a}) dS$$
$$\int_V \text{grad}\ f\ dV = \int_S f\vec{n}\ dS$$

Autres exemples :

$$\text{div}\ \vec{r} = 3,\ \text{rot}\ \vec{r} = 0,\ \text{div}\ f(\vec{r})\vec{r} = 3f + r\frac{df}{dr}$$

$$\text{rot}\ f(r)\vec{r} = \vec{0},\ \Delta\left(\frac{1}{r}\right) = 0 \text{ si } r \neq 0$$

$$\Delta\left(\frac{e^{i\vec{k}.\vec{r}}}{r}\right) + k^2\left(\frac{e^{i\vec{k}.\vec{r}}}{r}\right) = 0$$

Séries

Série de Taylor :
$f(x) = f(x_0) + \frac{(x-x_0)}{1!}f'(x_0) + \frac{(x-x_0)^2}{2!}f"(x_0) + \ldots + \frac{(x-x_0)^n}{n!}f^n(x_0) + \ldots$
Série de MacLaurin :

$$f(x) = f(0) + xf'(0) + \frac{x^2}{2}f"(0) + \ldots + \frac{x^n}{n!}f^n(0) + \ldots$$

et

$$f(x,y) = f(x_0,y_0) + \frac{1}{1!}\left[(x-x_0)\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x_0,y_0} + (y-y_0)\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x_0,y_0}\right]$$
$$+ \frac{1}{2!}\left[(x-x_0)^2\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{x_0} + 2(x-x_0)(y-y_0)\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_{x_0,y_0} + (y-y_0)^2\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{y_0}\right] + \cdots$$

Exemples

$\frac{1}{1\pm x} = 1 \mp x + \frac{x^2}{1\pm x}$

$\frac{1}{1\pm x} = 1 \mp x + x^2 \mp x^3 + \cdots$

$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{3}{8}x^2 + \frac{5}{16}x^3 - \cdots$

$\frac{1}{\sqrt{1+x}} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{3}{8}x^2 - \frac{5}{16}x^3 - \cdots$

$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}$

$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \cdots$
$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \cdots$
$\tan x = x + \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{15} \quad (|\, x \,| < \frac{\pi}{2})$
$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots \quad (|\, x \,| < 1)$
$\ln\frac{1+x}{1-x} = 2\sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2k+1}}{2k+1} \quad (|\, x \,| < 1)$

Progression géométrique de raison q

$$S = \frac{a_1 - a_f}{q}$$

avec

$$\begin{aligned} a_1 &: \text{ premier terme de la somme} \\ a_f &: \text{ dernier terme de la somme} \end{aligned}$$

$$\arcsin x = x + \frac{x^3}{6} + \frac{3}{40}x^5 + \cdots \quad (|\, x \,| < 1) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k)!}{2^{2k}(k!)^2(2k+1)} x^{2k+1} = \frac{\pi}{2} - \arccos x$$

$$\arctan x = x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} - \frac{x^7}{7} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k x^{2k+1}}{2k+1} \quad (|\, x \,| < 1)$$

$$\sin\frac{m\pi}{2} = (-1)^{\frac{m+3}{2}} \qquad \cos\frac{m\pi}{2} = (-1)^{\frac{3m-1}{2}} \quad (m \text{ impair})$$

Trigonométrie

1 rad= $57^o17'45"$ $1^o = 0,0175$ rad

$$\begin{cases} \cos(a \pm b) = \cos a \cos b \mp \sin a \sin b \\ \sin(a \pm b) = \sin a \cos b \pm \sin b \cos a \end{cases}$$

$$\tan \frac{x}{2} = \frac{1-\cos x}{\sin x} = \frac{\sin x}{1+\cos x}$$

$$\begin{cases} 2\sin a \cos b = \sin(a+b) + \sin(a-b) \\ 2\cos a \cos b = \cos(a+b) + \cos(a-b) \\ 2\sin a \sin b = \cos(a-b) - \cos(a+b) \end{cases}$$

$$\tan(x \pm y) = \frac{\tan x \pm \tan y}{1 \mp \tan x \tan y}$$

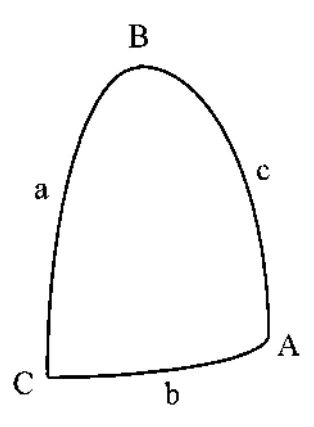
$$\begin{cases} \sin p + \sin q = 2\sin \frac{p+q}{2} \cos \frac{p-q}{2} \\ \sin p - \sin q = 2\sin \frac{p-q}{2} \cos \frac{p+q}{2} \\ \cos p + \cos q = 2\cos \frac{p+q}{2} \cos \frac{p-q}{2} \\ \cos p - \cos q = -2\sin \frac{p+q}{2} \sin \frac{p-q}{2} \end{cases}$$

$$\cosh^2 x - sinh^2 y = 1$$

$$\begin{cases} \sin 2a = 2\sin a \cos a \\ 2\cos^2 a = 1 + \cos 2a \\ 2\sin^2 a = 1 - \cos 2a \end{cases}$$

$$\tanh \frac{x}{2} = \frac{\cosh x - 1}{\sinh x} = \frac{\sinh x}{1+\cosh x}$$

Trigonométrie sphérique



$$\cos a = \cos b \cos c + \sin b \sin c \cos A$$

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \frac{\sin b}{\sin B} = \frac{\sin c}{\sin C}$$

Valeurs numériques :

	$\pi = 3,141592\ldots$	$\pi^2 = 9,8696$	$\sqrt{\pi} = 1,7724$
	$e = 2,71828183$	$\ln 2 = 2,3 \log 2 = 0,6931$	
	$\sqrt{2} = 1,4142$	$\sqrt{3} = 1,732$	$\sqrt{10} = 3,162$

Formules d'Euler

$e^{ix} = \cos x + i \sin x$ $\quad \cos x = \frac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix})$ $\quad R(e^{ix}) = \cos x$

$e^{-ix} = \cos x - i \sin x$ $\quad \sin x = \frac{1}{2i}(e^{ix} - e^{-ix})$ $\quad J(e^{ix}) = \sin x$

$e^{i\frac{\pi}{2}} = i$ $\quad e^{i\pi} = -1$

Intégrales indéfinies

1.

$$\int \frac{dx}{x^2 - a^2} = \frac{1}{2a} \ln \left| \frac{x-a}{x+a} \right| + C$$

$$\int \frac{dx}{\sqrt{x^2 \mp a^2}} = \ln(x + \sqrt{x^2 \pm a^2}) + C$$

$$\int \sqrt{a^2 - x^2} = \frac{x}{2} \sqrt{a^2 - x^2} + \frac{a^2}{2} \arcsin \frac{x}{a} + C$$

$$\int \sqrt{x^2 \pm a^2} dx = \frac{x}{a} \sqrt{x^2 \pm a^2} + \frac{a^2}{2} \ln \left(x + \sqrt{x^2 \pm a^2}\right)$$

2.

$$\int \sin^m x \cos x \, dx = \frac{\sin^{m+1} x}{m+1} \qquad \int \cos^m x \sin x \, dx = -\frac{\cos^{m+1} x}{m+1}$$

3.

$$\int x^m e^{ax} dx = \sum_{k=0}^{m} (-1)^k e^{ax} \frac{x^{m-k}}{a^{k+1}} \frac{n!}{(n-k)!} \qquad \int x \, e^{ax} dx = \left(\frac{x}{a} - \frac{1}{a^2}\right) e^{ax}$$

$$\int x^3 e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^3}{a} - \frac{3x^2}{a^2} - \frac{6x}{a^3} - \frac{6}{a^4}\right) \qquad \int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3}\right)$$

$$\int \frac{e^{ax}}{x^n} dx = -e^{ax} \sum_{k=1}^{n-1} \frac{a^{k-1}}{(n-1)\ldots(n-k)x^{n-k}} + \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} E_i(ax)$$

où $E_i(ax) = \int_{-\infty}^{ax} \frac{e^t}{t}$ est l'intégrale exponentielle[65]

4.

$$\int \frac{dx}{x^2 + a^2} = \frac{1}{a} \arctan \frac{x}{a} + C$$

[65] Voir réf.[3] p.925

Intégrales définies

$$\int_0^{+\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^{+\infty} x^{\alpha-1} e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(\alpha)}{a^\alpha}$$

$$\int_0^{+\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1.3.5.\ldots(2n-1)}{2^{n+1}a^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-ax} dx = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-px^2 \pm qx} dx = e^{\frac{q^2}{4p}}\sqrt{\frac{\pi}{p}} \quad (p > 0)$$

$$\int_0^{+\infty} e^{-(px^2-qx)} dx = \frac{1}{\sqrt{p}} e^{\frac{q^2}{4p}} \int_{\frac{q}{2\sqrt{p}}}^{+\infty} e^{-y^2} dy$$

$$\int_0^1 \frac{dx}{a \mp bx} = \mp\frac{1}{b}\ln\left(\frac{a \mp b}{a}\right)$$

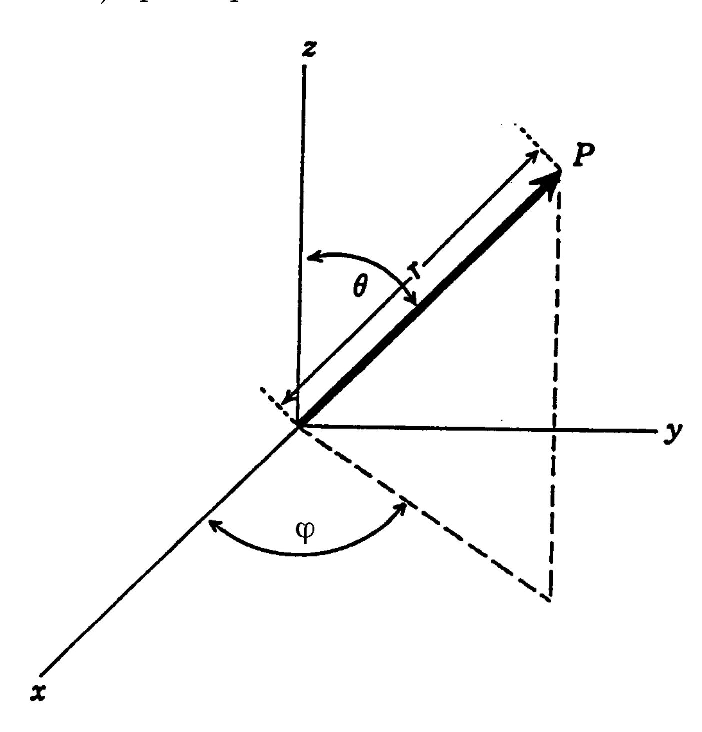
$$\int_0^1 \frac{dx}{(a \mp bx)^2} = \pm\frac{1}{b}\left\{\frac{1}{a \pm b} - \frac{1}{a}\right\}$$

$$\int_0^{+\infty} e^{-ax} x^n \sin bx \; dx = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial a^n}\left(\frac{b}{a^2+b^2}\right) \quad (a > 0)$$

$$\int_0^{+\infty} e^{-ax} x^n \cos bx \; dx = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial b^n}\left(\frac{a}{a^2+b^2}\right) \quad (a > 0)$$

$$\frac{d}{dx}\int_{A(x)}^{B(x)} F(x,\xi) d\xi = \int_{A(x)}^{B(x)} \frac{\partial F(x,\xi)}{\partial \xi} d\xi + F(x, B(x))\frac{dB}{dx} - F(x, A(x))\frac{dA}{dx}$$

Coordonnées (polaires) sphériques



$$\begin{cases} x = r\cos\varphi\sin\theta \\ y = r\sin\varphi\sin\theta \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

Jacobien :

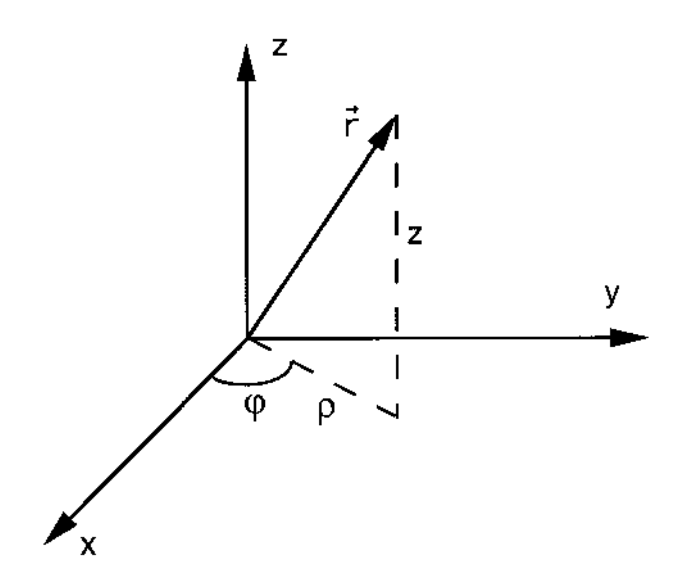
$$J = \frac{\partial(x,y,z)}{\partial(r,\theta,\varphi)} = r^2\sin\theta$$

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(x,y,z)dx\ dy\ dz = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{+\infty} dr\ r^2 f(r,\theta,\varphi)$$

Laplacien :

$$\begin{aligned}\Delta = \nabla^2 &= \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r.) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right] + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \\ &= \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}[\nabla_\theta^2 + \nabla_\varphi^2]\end{aligned}$$

Coordonnées cylindriques



$$\begin{cases} x = \rho\cos\varphi \\ y = \rho\sin\varphi \\ z = z \end{cases}$$

$$J = \rho$$

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(x,y,z)dx\ dy\ dz = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{+\infty} d\rho\ \rho \int_{-\infty}^{+\infty} dz\ f(\rho,\varphi,z)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Moment angulaire en coordonnées sphériques

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\partial\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varphi}{r\sin\partial}\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\theta\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \end{cases}$$

$$L_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) = \frac{\hbar}{i}\left(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\varphi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$
$$L_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) = \frac{\hbar}{i}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$
$$L_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$
$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}$$

Matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

I.9.3 Les fonctions spéciales et leurs propriétés

$$\begin{cases} sh\ x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \\ ch\ x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \end{cases} \qquad \begin{cases} e^x = ch\ x + sh\ x \\ e^{-x} = ch\ x - sh\ x \end{cases}$$

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1} = \frac{1}{2} th\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right)$$

$$ch^2x - sh^2x = 1;\ th^2x + \frac{1}{ch^2x} = 1;\ \coth^2x - \frac{1}{sh^2x} = 1$$

Fonction gamma

Fonction Gamma

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty e^{-x}x^{n-1}dx$$
$$x\Gamma(x) = \Gamma(x+1)$$
$$\Gamma(z).\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin\pi z}$$
$$\Gamma(n+1) = n! \simeq e^{-n}n\sqrt{2\pi n}$$
$$\Gamma(x)\Gamma\left(x + \frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^{2n-1}}\Gamma(2x)$$
$$\Gamma(1) = 1,\ \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi},\ \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{2^{2n}n!}\sqrt{\pi}$$

Fonction d'erreur

$$\begin{aligned}
erf(x) = \phi(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-t^2} dt \\
&\simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{10} - \frac{x^7}{42} + \cdots \right) x <<< 1 \\
&\simeq 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \left(\frac{1}{2x} - \frac{1}{4x^3} + \frac{3}{8x^5} - \frac{15}{16x^7} + \cdots \right) x >>> 1 \\
&\frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} \phi(x) = (-1)^n \frac{2}{\sqrt{\pi}} H_n(x) e^{-x^2}
\end{aligned}$$

Fonction δ de Dirac

$$\delta(x-a) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \neq a \\ \infty & \text{si } x = a \end{cases} \quad = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-a)} dk$$

$$\int f(x) \delta(x-a) dx = f(a) \qquad \int \delta(x) dx = 1$$

$$\begin{aligned}
\delta(ax) &= \frac{1}{\mid a \mid} \delta(x) \\
\delta[(x-a)(x-b)] &= \frac{1}{\mid a-b \mid} \{\delta(x-a) + \delta(x-b)\} \\
\delta[(x^2 - a^2)] &= \frac{1}{\mid 2a \mid} \{\delta(x-a) + \delta(x+a)\}
\end{aligned}$$

$$\int \delta(x-a) \delta(x-b) dx = \delta(a-b)$$

$$\int f(x) \delta'(x-a) dx = -f'(a)$$

$$\delta[f(x)] = \sum_i \frac{1}{\left| \frac{df}{dx} \right|_{x-x_i}} \delta(x - x_i) \qquad \text{si } f(x_i) = 0 \text{ et } f'(x_i) \neq 0$$

$$\frac{1}{x \pm i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\delta(\varepsilon) \qquad \text{où } P = \text{“partie principale”}$$

Représentation de la fonction δ soit $g_a(x) = \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-a^2x^2}$ $\quad (\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) = 1)$

$$\begin{aligned}
\delta(x) &= lim_{a\to\infty} g_a(x) \\
&= \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixt-\varepsilon|t|} dt \\
&= \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{2i\pi} \left\{ \frac{1}{x-i\varepsilon} - \frac{1}{x+i\varepsilon} \right\} \\
&= \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{\sqrt{\pi\varepsilon}} e^{\frac{-x^2}{\varepsilon}} \\
&= \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\delta(x) &= \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \mid x \mid \\
&= \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon\to 0} Im \left\{ \frac{1}{x-i\varepsilon} \right\} \\
&= \frac{1}{\pi} \lim_{N\to\infty} \frac{\sin Nx}{x}
\end{aligned}$$

Changement de variables

$$\delta(\vec{r}-\vec{a}) = \frac{1}{r^2\sin\theta} \delta(r-a)\delta(\varphi-\varphi')\delta(\theta-\theta')$$

$$\frac{1}{\mid \vec{r} \mid} = \frac{2\pi}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \frac{e^{i\vec{k}.\vec{r}}}{k^2} = \frac{1}{2\pi} \int dk_x \, dk_y \frac{e^{i(k_x x + k_y y)} \, e^{-\sqrt{k_x^2+k_y^2}|\vec{r}|}}{\sqrt{k_x^2+k_y^2}}$$

$$\delta(\vec{r}-\vec{a}) = \frac{\delta(r-a)}{r^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y^*_{\ell m}(\theta',\varphi') Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

$$\nabla^2 \frac{1}{\mid \vec{r} \mid} = -4\pi\delta(\vec{r})$$

Polymômes d'Hermite

Définition : $H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n}(e^{-x^2})$
Propriétés :

$$\begin{aligned}
H'_n(x) &= 2n \, H_{n-1}(x) \\
H_{n+1}(x) &= 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \\
H_{2n+1}(0) &= 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_0(x) &= 1 \\
H_1(x) &= 2x \\
H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\
H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\
H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12
\end{aligned}$$

Relations avec les fonctions hypergéométriques confluentes :

$$H_{2n}(x) = (-)^n \frac{(2n)!}{n!} {}_1F_1(-n; \frac{1}{2}; x^2)$$
$$H_{2n+1}(x) = (-)^n \frac{2(2n+1)!}{n!} x \, {}_1F_1(-n; \frac{3}{2}, x^2)$$
$$H_n(x) = 2^n \left[\frac{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{n}{2}\right)} x \, {}_1F_1\left(\frac{1-n}{2}; \frac{3}{2}, x^2\right) + \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1-n}{2}\right)} {}_1F_1\left(-\frac{n}{2}; -\frac{1}{2}, x^2\right) \right]$$

Fonctions orthonormées :

$$\mu_n(x) = \frac{1}{[\sqrt{\pi} 2^n n!]^{\frac{1}{2}}} H_n(x) e^{-\frac{x^2}{2}}$$

Relation entre polynômes d'Hermite et polynômes de Laguerre :

$$L_n^{-\frac{1}{2}}(x) = \frac{(-1)^n}{n! 2^{2n+1}} H_{2n}(x)$$

$$L_n^{\frac{1}{2}}(x) = \frac{(-1)^n}{n! 2^{2n+1} \sqrt{x}} H_{2n+1}(\sqrt{x})$$

Polynômes de Legendre

Définition : $P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^2$
Propriétés :

$$\begin{cases} (1 - x^2) P'_\ell(x) = -\ell x P_\ell(x) + \ell P_{\ell-1}(x) \\ (\ell + 1) P_{\ell+1}(x) - (2\ell + 1) x P_\ell(x) = \ell P_{\ell-1}(x) \end{cases}$$

$$P_0(x) = 1$$
$$P_1(x) = x$$
$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$
$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$
$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$$
$$P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15)$$

Fonctions orthonormées :

$$\mu_\ell(x) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{2}} P_\ell(x)$$

Harmoniques sphériques :

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \left[\frac{(\ell - \mid m \mid)!}{(\ell + \mid m \mid)!} \frac{2\ell + 1}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

Polynômes associés :

$$P_\ell^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_\ell(x)}{dx^m}$$

Propriété :

$$Y_\ell^{-m}(\theta,\varphi) = (-1)^m \, {Y^m}^*_\ell(\theta,\varphi)$$

Fonctions orthonormées :

$$\mu_m^\ell(x) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}} \sqrt{\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_\ell^m(x)$$

$$\ell = 0 \ : \ Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\ell = 1 \ : \begin{cases} Y_1^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \end{cases}$$

$$\ell = 2 \ : \begin{cases} Y_2^{\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi} \\ Y_2^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right) \end{cases}$$

$$\ell = 3 \ : \begin{cases} Y_3^{\pm 3} = \mp\frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3\theta e^{\pm 3i\varphi} \\ Y_3^{\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\varphi} \\ Y_3^{\pm 1} = \mp\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{4\pi}} \sin\theta(5\cos^2\theta - 1) e^{\pm i\varphi} \\ Y_3^0 = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \left(\frac{5}{2}\cos^3\theta - \frac{3}{2}\cos\theta\right) \end{cases}$$

$$\frac{1}{\mid \vec{r} - \vec{r} \mid} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{1}{2\ell+1} \frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} Y_\ell^{*m}(\theta',\varphi') \, Y_\ell^m(\theta,\varphi) \quad \text{où} \begin{cases} r_> = \sup\,(r,r') \\ r_< = \inf\,(r,r') \end{cases}$$

I.9.4 Equations différentielles ordinaires : quelques équations standards et leur intégrale générale

Equation de Bessel

$$y\text{''} + \frac{1}{z}y' + \left(1 - \frac{\nu^2}{z}\right)y = 0 \Longrightarrow y = A\, J_\nu(z) + B\, Y_\nu(z) = C_\nu(z)$$

avec

$$J_\nu(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{k!\Gamma(k+\nu+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k}$$
$$Y_\nu = \frac{\cos\pi\nu(J_\nu - J_{-\nu})}{\sin\pi\nu}$$

Equation de Bessel réduite

$$y" + \left[1 - \left(\nu^2 - \frac{1}{4}\right)\frac{1}{z^2}\right] y = 0 \Longrightarrow y = \sqrt{z}(A\ J_\nu + B\ Y_\nu)$$

Equation de Bessel modifiée

$$y" + \frac{y'}{z} - \left(1 + \frac{\nu^2}{z^2}\right) y = 0 \Longrightarrow y = A\ J_\nu(iz) + B\ Y_\nu(iz)$$

Equation de Kelvin

$$y" + \frac{1}{z}y' - \left(ik^2 + \frac{\nu^2}{z^2}\right) y = 0$$
$$y = A\ J_\nu(i^{\frac{3}{2}}kz) + B\ Y_\nu(i^{\frac{3}{2}}kz)$$

Formes spéciales de l'équation de Bessel

1.

$$y" + \frac{1}{z}y' + \left(k^2 - \frac{\nu^2}{z^2}\right) y = 0$$
$$y = A\ J_\nu(kz) + B\ Y_\nu(kz)$$

2.

$$y" + \frac{1}{z}y' - \frac{k^2}{z^2} y = 0$$
$$y = A\ z^k + B\ z^{-k} \qquad (k \neq 0)$$
$$y = A\ \ell n\ z + B \qquad (k = 0)$$

3.

$$y" + \frac{2}{z}y' + \left(k^2 - \frac{\lambda}{z^2}\right) y = 0$$
$$y = \frac{1}{\sqrt{kz}}\left[A\ J_{\sqrt{\lambda+\frac{1}{4}}}(kz) + B\ Y_{\sqrt{\lambda+\frac{1}{4}}}(kz)\right.$$

4.
$$y" + \alpha^2 z^{p-2} y = 0$$
$$y = \sqrt{z} C_{\frac{1}{p}}\left(\frac{2\alpha}{p} z^{\frac{p}{2}}\right)$$

5.
$$y" + \left(\frac{\alpha^2}{4z} - \frac{\nu^2 - 1}{4z^2}\right) y = 0$$
$$y = \sqrt{z} C_\nu(\alpha\sqrt{z})$$

6.
$$z^2 y" + (1-3p) z y' + (\lambda^2 q^2 z^{2q} + p^2 - \nu^2 q^2) y = 0$$
$$y = z^p C_\nu(\lambda z^q)$$

7.
$$y" + (\lambda^2 e^{2z} - \nu^2) y = 0$$
$$y = C_\nu(\lambda e^z)$$

Equation hypergéométrique de Gauss

$$x(x-1)y" + [(\alpha+\beta+1)x - \gamma]y' + \alpha\beta y = 0$$
$$y = A\ {}_2F_1(\alpha,\beta;\gamma;x) + B\ x^{1-\gamma}{}_2F_1(\alpha+1-\gamma,\beta+1-\gamma;2-\gamma;x)$$

La fonction hypergéométrique ${}_pF_q$ est définie par :

$${}_pF_q(\alpha_1,\dots,\alpha_p\ ;\ \beta_1,\dots,\beta_q\ ;\ x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[\alpha_1(\alpha_1+1)\dots(\alpha_1+n-1)]\dots[\dots(\alpha_p+n-1)]}{[\beta_1(\beta_1+1)\dots(\beta_1+n-1)]\dots[\dots(\beta_q+n-1)]} \frac{z^n}{n!}$$

Equation hypergéométrique modifiée

1.
$$(1-x^2)y" + [(1+\alpha+\beta-2\gamma) - (1+\alpha+\beta)x]y' - \alpha\beta y = 0$$
$$y = A\ {}_2F_1\left(\alpha,\beta;\gamma;\frac{1-x}{2}\right) + B\left(\frac{1-x}{2}\right)^{1-\gamma} {}_2F_1\left(\alpha+1-\gamma,\beta+1-\gamma;2-\gamma;\frac{1-x}{2}\right)$$

2.
$$x\left(\frac{x}{\beta} - 1\right)y" + \left[(1+\alpha+\beta)\frac{x}{\beta} - \gamma\right]y' + \alpha y = 0$$
$$y = A\ {}_2F_1\left(\alpha,\beta;\gamma;\frac{x}{\beta}\right) + B\ \left(\frac{x}{\beta}\right)^{1-\gamma} {}_2F_1\left(\alpha+1-\gamma,\beta+1-\gamma;2-\gamma;\frac{x}{\beta}\right)$$

Equation hypergéométrique confluente

$$xy" + (\gamma - x)y' - \alpha y = 0$$
$$y = A\,{}_1F_1(\alpha;\gamma;x) + B\ x^{1-\gamma}{}_1F_1(\alpha+1-\gamma;2-\gamma;x)$$

Equation de Legendre

$$(1-x^2)y" - 2xy' + \nu(\nu+1)y = 0$$

Solution particulière

$$y = {}_2F_1\left(\nu+1,-\nu;1;\frac{1-x}{2}\right) = P_\nu(x)$$

Equation de Tchebychev

$$(1-x^2)y" - xy' + n^2y = 0$$

Solution particulière

$$y = {}_2F_1\left(n,-n;\frac{1}{2};\frac{1-x}{2}\right) = T_n(x)$$
$$y = n(1-x^2)^{\frac{1}{2}}{}_2F_1\left(1-n,1+n;\frac{3}{2};\frac{1-x}{2}\right)$$

Equation de Jacobi

$$x(x-1)y" + [(\lambda+1)x-\nu]y' - n(n+\lambda)y = 0$$

Solution particulière

$$y = {}_2F_1(\lambda+n,-n;\nu;x)$$

Equation de Laguerre

$$xy" + (1-x)y' + ny = 0$$
$$y = {}_1F_1(-n,1;x) = L_n(x)$$

Formes modifiées de l'équation de Laguerre

1.
$$xy" + y' + \left(n+\frac{1}{2}-\frac{x}{4}\right)y = 0$$
$$y = e^{-\frac{x}{2}}L_n(x)$$

2.

$$xy" + (k+1-x)y' + ny = 0$$

$$y = {}_1F_1(-n, k+1; x)\frac{\Gamma(n+k+1)}{n!\Gamma(k+1)} = L_n^k(x)$$

Equation d'Hermite

1.

$$xy" + \left(\frac{1}{2} - x\right)y' + \frac{n}{2}y = 0$$

$$y = {}_1F_1\left(-\frac{n}{2}, \frac{1}{2}; x\right)$$

$$y = \sqrt{x}{}_1F_1(-\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; x\Big)$$

2.

$$y" - 2xy' + 2xy = 0$$

$$\begin{cases} y = {}_1F_1\left(-m; \frac{1}{2}; x^2\right) & \text{si } n = \text{pair} : n = 2m \\ y = x{}_1F_1\left(-m; \frac{3}{2}, x^2\right) & \text{si } n = \text{impair} : n = 2m+1 \end{cases}$$

3.

$$y" + (2n+1-x^2)y = 0$$

$$y = \frac{e^{\frac{x^2}{2}}}{\sqrt{2^n n! \sqrt{n}}}(-1)^n\left(\frac{d}{dx}\right)e^{-x^2}$$

$$y = \frac{e^{-\frac{x^2}{2}}}{\sqrt{2^n n! \sqrt{n}}}H_n(x)$$

Equation des polynômes de Legendre

n entier :

$$(1-x^2)y" - 2xy' + n(n+1)y = 0$$

$$y = P_n(x)$$

n, m entiers :

$$(1-x^2)y" - 2xy' + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]y = 0$$

$$y = P_n^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}}\left(\frac{d}{dx}\right)^m P_n(x)$$

Equation de Laplace

$$\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\ell(\ell+1)\right\}y=0$$

$$y=Y_\ell^m(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{2\ell+1}{2}}\sqrt{\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}P_\ell^m(\cos\theta)\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$$

I.9.5 Développement d'une fonction en série de fonctions orthogonales

On considère un intervalle $[a,b]$ réel et une suite de fonctions complexes $U_n(\xi)n=1,2,3,\dots$ et ξ est un point de $[a,b]$. Ces fonctions sont dites "orthogonales" dans l'intervalle $[a,b]$ si, lorsque $m\neq n$, on a

$$\int_a^b u_n^*(\xi)\; u_m(\xi)\; d\xi=0$$

et si, lorsque $m=n$, l'intégrale $\int_a^b \mid u_x(\xi)\mid^2 d\xi$ est finie. Elles seront dites "orthonormées" si elles satisfont la relation

$$\int_a^b U_n^*(\xi)\; U_m(\xi)\; d\xi=\delta_{m,n}$$

Supposons qu'on veuille représenter "au mieux" une fonction $f(\xi)$ par un développement fini du type

$$f(\xi)\sim\sum_{n=1}^N a_nU_n(\xi)$$

La méthode des moindres carrés donne pour coefficients a_n, ceux qui rendent minimale l'erreur quadratique moyenne

$$M_N=\int_a^b\mid f(\xi)-\sum_{n=1}^N a_nU_n(\xi)\mid^2 d\xi$$

Nous laissons au lecteur le soin de montrer que cette expression est minimale lorsque

$$a_n=\int_a^b U_n^*(\xi)\; f(\xi)d\xi$$

Ce résultat ne dépend pas du nombre N de termes choisis et reste vérifié pour une valeur N aussi grande qu'on veut. Si, lorsque N tend vers l'infini, N_M tend vers zéro, on dira que la série $\sum_{n=1}^\infty a_n\; U_n(\xi)$ converge en moyenne vers $f(\xi)$ et l'on écrira

$$f(\xi)=\sum_{n=1}^\infty a_nU_n(\xi)$$

avec

$$a_n=\int_a^b U_n^*(\xi)\; f(\xi)\; d\xi$$

De ces deux relations, on déduit la relation de “complétude”

$$\sum_{n=1}^{\infty} U_n^*(\xi')\, U_n(\xi) = \delta(\xi - \xi')$$

Cette relation exprime que la suite $U_n(\xi)$ est telle qu'une fonction quelconque $f(\xi)$ peut, dans l'intervalle $[a, b]$, se représenter par un développement du type $\sum_{n=1}^{\infty} a_n\ U_n(\xi)$ (la suite des fonctions est dite “complète”).
Exemple : En mécanique quantique, les états propres d'une particule dans le potentiel suivant

$$V(x) = \begin{cases} 0, \text{ si } x \text{ est compris dans l'intervalle } (\in) \left[-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2}\right] \\ +\infty, \text{ si } x \in \left[-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2}\right] \end{cases}$$

sont représentées par les fonctions orthonormées[66].

$$\sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi m x}{a}\right), \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi m x}{a}\right)$$

avec m entier positif.
Un état quelconque de la particule dans ce puits de potentiel est une superposition d'états propres, la fonction d'onde $\Psi(x)$ étant alors une combinaison linéaire des états ci-dessus.
Le développement d'une fonction $f(x)$ en série de ces fonctions orthonormées est un *développement de Fourier*. Les coefficients se définissent comme suit : ($f(x)$ périodique de période a)

$$f(x) = \frac{1}{2} A_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \left[A_m \cos\left(\frac{2\pi m x}{a}\right) + B_m \sin\left(\frac{2\pi m x}{a}\right) \right]$$

avec

$$A_m = \frac{2}{a} \int_{x_0}^{x_0+a} f(x) \cos\left(\frac{2\pi m x}{a}\right) dx \qquad m = 0, 1, 2, \ldots$$
$$B_m = \frac{2}{a} \int_{x_0}^{x_0+a} f(x) \sin\left(\frac{2\pi m x}{a}\right) dx \qquad m = 1, 2, \ldots$$

où x_0 est arbitraire et $\omega = \frac{2\pi}{a}$ est la fréquence angulaire (pulsation).

Exercices proposés :

1. Que devient le développement de Fourier d'une fonction $f(x)$ si celle-ci est paire, si elle est impaire ?
   Rép. :

$$f(x) \text{ paire} \longrightarrow B_m = 0$$
$$f(x) \text{ impaire} \longrightarrow A_m = 0$$

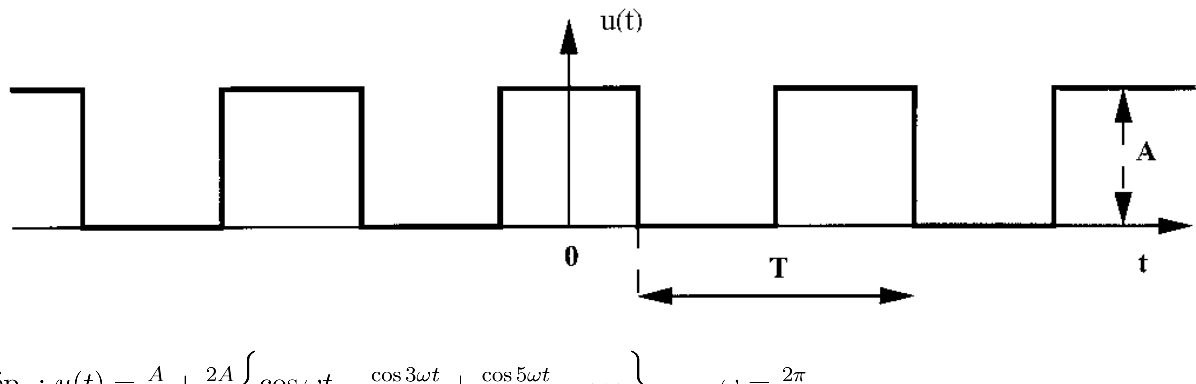
[66]Voir aussi chapitre II.

2. A partir des réponses aux exercices proposés dans la suite, devinez une condition possible pour qu'un développement en série de sinus ne présente que des termes d'ordre impair (kx, $3kx$, $5kx\dots$).

   Même question pour une série de cosinus.

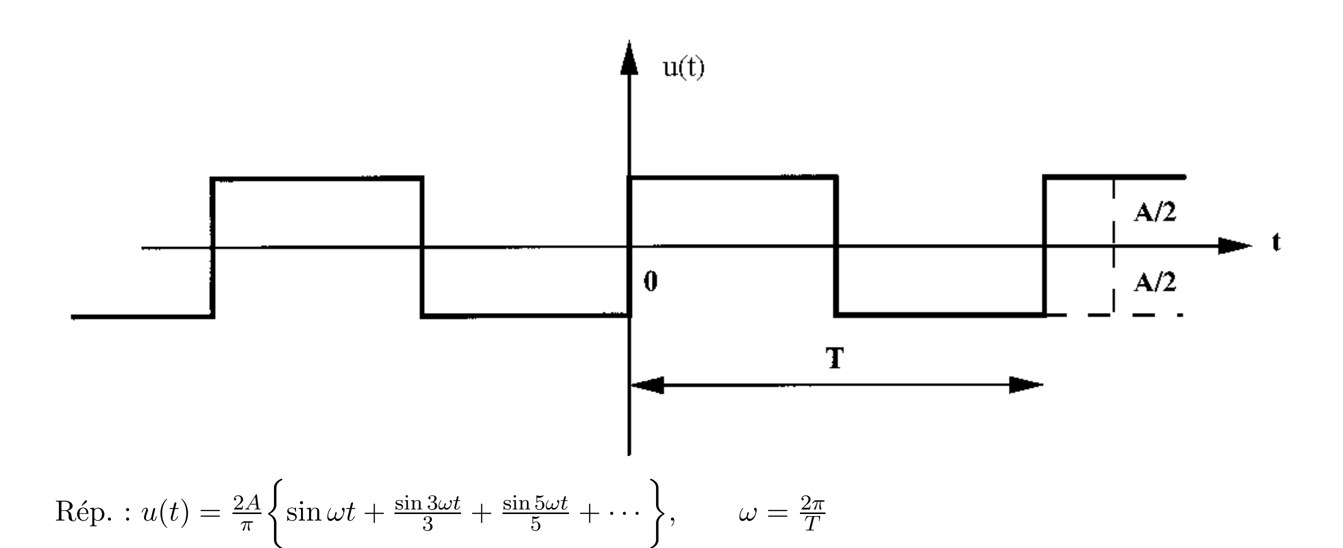
   Démontrez que votre condition s'applique en toute généralité.

3. Développez en série de Fourier :



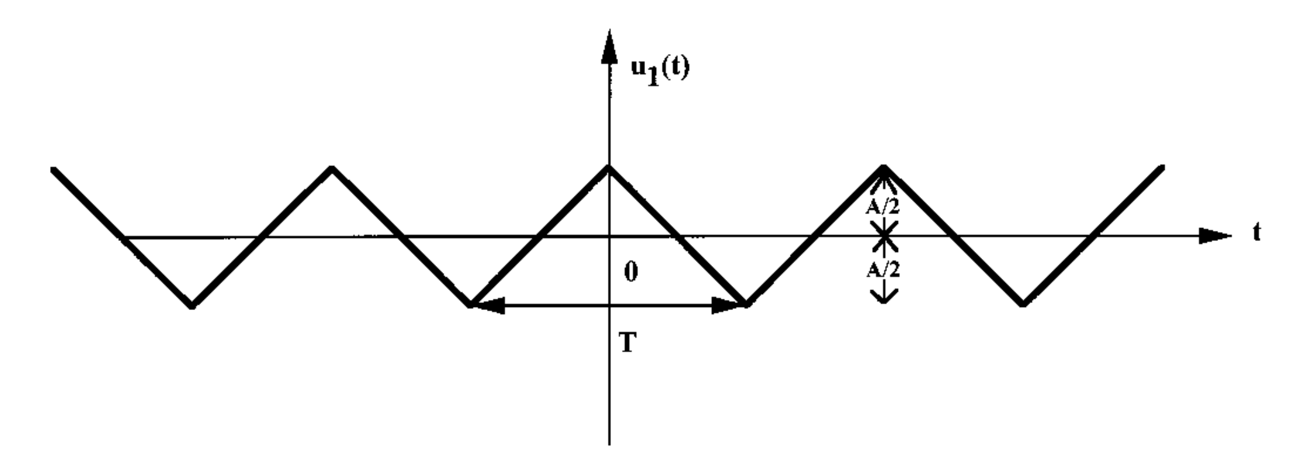
Rép. : $u(t) = \frac{A}{2} + \frac{2A}{\pi}\left\{\cos\omega t - \frac{\cos 3\omega t}{3} + \frac{\cos 5\omega t}{5} - \cdots\right\}, \qquad \omega = \frac{2\pi}{T}$

4. Développez en série de Fourier :

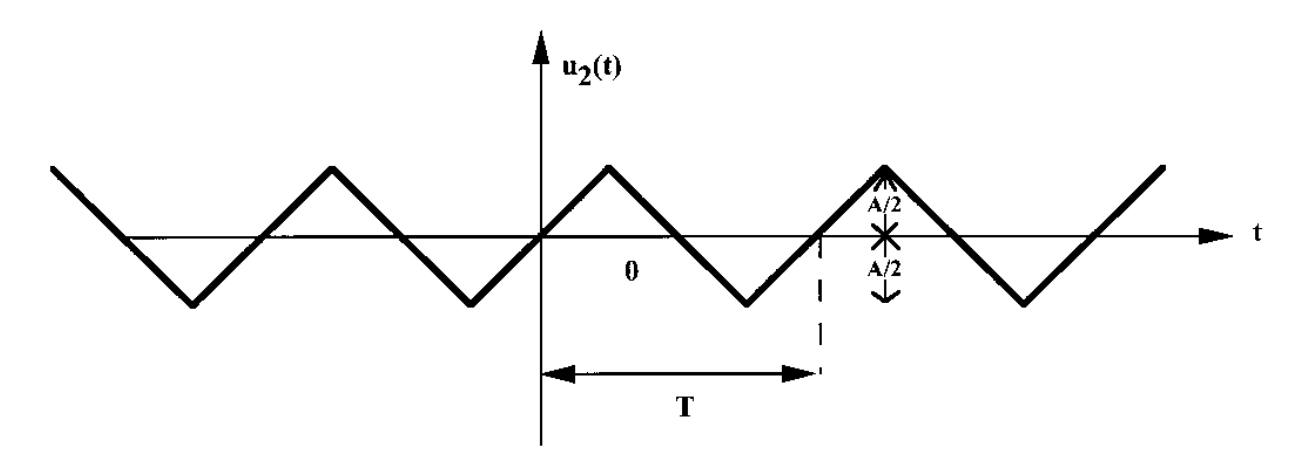


Rép. : $u(t) = \frac{2A}{\pi}\left\{\sin\omega t + \frac{\sin 3\omega t}{3} + \frac{\sin 5\omega t}{5} + \cdots\right\}, \qquad \omega = \frac{2\pi}{T}$

5. Calculez les coefficients du développement en série de Fourier de la fonction $u_1(t)$ suivante :



Déduisez-en les coefficients de la fonction $u_2(t)$ suivante :

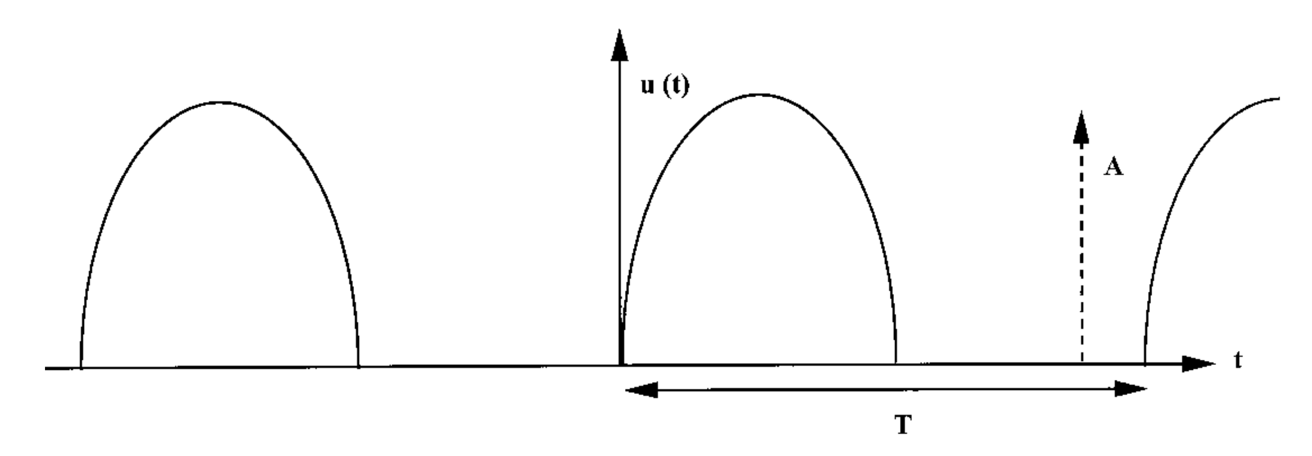


Rép. :

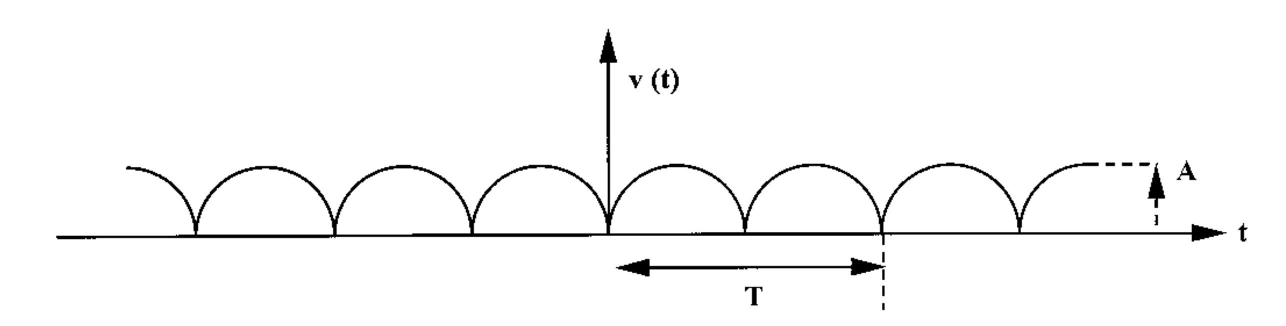
$$u_1(t) = \frac{4a}{\pi^2}\left\{\cos\omega t + \frac{\cos 3\omega t}{3^2} + \frac{\cos 5\omega t}{5^2} + \cdots\right\}, \qquad \omega = \frac{2\pi}{T}$$

$$u_2(t) = \frac{4a}{\pi^2}\left\{\sin\omega t - \frac{\sin 3\omega t}{3^2} + \frac{\sin 5\omega t}{5^2} - \cdots\right\} = u_1\left(t - \frac{T}{4}\right)$$

6. Quel est le développement en série de Fourier de la fonction $u(t)$ suivante (sinusoïde rectifiée) ?



Déduisez-en le développement de la fonction $v(t)$



Rép. :

$$u(t) = \frac{A}{\pi} + \frac{A}{2}\sin\omega t - \sum_{n=1}^{\infty}\frac{2A\cos(2n\omega t)}{(4n^2-1)\pi}, \qquad \omega = \frac{2\pi}{T}$$
$$v(t) = u(t) + u\left(t - \frac{T}{2}\right)$$

Orthogonalisation de fonctions linéairement indépendantes

Pour qu'une fonction $f(\xi)$ puisse se développer en

$$f(\xi) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n U_n(\xi) \tag{A.6}$$

il n'est pas nécessaire que la suite des fonctions $U_n(\xi)$ soit complète et *orthogonale*. Il suffit que la suite soit complète et que les $U_n(\xi)$ soient des fonctions *linéairement indépendantes*.
Les fonctions $U_n(\xi)$ seront linéairement indépendantes lorsque la seule combinaison linéaire nulle des $U_n(\xi)$ est celle pour laquelle tous les coefficients sont nuls

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n\, U_n(\xi) = 0 \text{ entraîne } a_n = 0 \text{ quel que soit } n$$

(exemple : la suite $1, \xi, \xi^2, \xi^3, \ldots$ est une suite de fonctions linéairement indépendantes sans être orthogonales).
L'avantage d'une base orthogonale est que les coefficients du développement (A.6) sont faciles à calculer dans ce cas. Si l'on ne dispose que d'une suite linéairement indépendante, l'algorithme de Schmidt permet de construire une base orthogonale. Le procédé est le suivant :
Connaissant la suite de fonctions $\varphi_n(\xi)$ linéairement indépendantes, on peut définir la suite définie par

$$U_n(\xi) = \varphi_n(\xi) - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\langle \varphi_n \mid U_k \rangle}{\langle U_k \mid U_k \rangle} U_k(\xi)$$

où la notation $\langle \mid \rangle$ est utilisée pour

$$\langle \varphi_n \mid \varphi_k \rangle = \int_a^b \varphi_n^*(\xi) \varphi_k(\xi) d\xi$$

$[a, b]$ est l'intervalle dans lequel on orthogonalise les $\varphi_n(\xi)$.
Nous laisserons au lecteur le soin de démontrer que la suite $\{U_n(\xi)\}$ est bien orthogonale.
Exemple :
Dans le cas de la suite $1, x, x^2, x^3, \ldots$, le procédé de Schmidt fournit : (dans l'intervalle $[-1, +1]$)

$$\begin{aligned} U_1(x) &= 1 \\ U_2(x) &= x \\ U_3(x) &= x^2 - \frac{1}{3} \end{aligned}$$

Si l'on impose la condition $U_n(1) = 1$, on obtient les polynômes

$$\begin{aligned} P_1(x) &= 1 \\ P_2(x) &= x \\ P_3(x) &= \frac{3}{2}\left(x^2 - \frac{1}{3}\right) \end{aligned}$$

qui ne sont rien d'autre que les polynômes (orthogonaux) d'Hermite[67].
Exercices proposés :

1. Orthogonalisez la suite de fonctions $e^{-\frac{x^2}{2}},\ xe^{-\frac{x^2}{2}},\ x^2e^{-\frac{x^2}{2}},\ \ldots$ dans l'intervalle $]-\infty, +\infty[$. Les fonctions sont de la forme $\alpha_n\ H_n(x)\ e^{-\frac{x^2}{2}}$, les $H_n(x)$ étant les polynômes d'Hermite.

2. Orthogonalisez la suite de fonctions $x^n e^{-\frac{x}{2}},\ n = 0, 1, 2, \ldots$ dans l'intervalle $[0, \infty[$ (voir fonctions spéciales : polynômes de Laguerre).

[67]Voir chapitre II : Etude de l'oscillateur harmonique.

L'intégrale de Fourier

La suite d'exponentielles complexes

$$U_m(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} e^{i(2\pi m \frac{x}{a})} \qquad (m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots)$$

est une suite de fonctions orthonormées dans $[-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2}]$

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} U_m^*(x)\, U_n(x)\, dx = \delta_{m,n}$$

Une fonction périodique $f(x)$ (de période a) peut se développer en série des U_n de la manière suivante :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} A_m\, e^{i(2\pi m \frac{x}{a})}$$

avec

$$A_m = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} e^{-i(2\pi m \frac{x'}{a})} f(x')\, dx'$$

Si l'intervalle $[-\frac{a}{2}, +\frac{a}{2}]$ grandit indéfiniment ($a \to \infty$), le facteur $k = 2\pi \frac{m}{a}$ apparaissant dans l'argument de l'exponentielle tend à varier de façon continue lorsque m varie. A la limite, la somme devient une intégrale sur k :

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \dots \to \frac{a}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots dk$$

$$A_m \to \sqrt{\frac{2\pi}{a}} A(k)$$

On obtient ainsi la *transformée de Fourier* :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} A(k)\, e^{ikx} dk$$

et son inverse

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, e^{-ikx} dx$$

La relation d'orthogonalité des fonctions

$$U_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{ikx}$$

s'écrit

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(k-k')x} dx = \delta(k - k')$$

et la relation de complétude devient :

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')}dk = \delta(x-x')$$

D'une façon générale, lorsque l'intervalle de définition des fonctions orthonormées s'élargit indéfiniment, la suite discrète des $U_m(\xi)$ peut devenir un continuum de fonction $U_k(\xi)$ où k est réel. Dans ce cas, on écrira les relations d'orthogonalité et de complétude :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} = U_k^*(\xi)\; U_{k'}(\xi)d\xi = \delta(k-k')$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} = U_k^*(\xi')\; U_k(\xi)dk = \delta(\xi'-\xi)$$

Exemple :
Soit à calculer la transformée de Fourier de la fonction $f(x)$:

$$\begin{aligned}
f(x) &= \begin{cases} 0 & x < 0 \\ e^{-ax} & x > 0 \quad a > 0 \end{cases} \\
g(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\; e^{-ikx}dx \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{\infty} e^{-ax}\; e^{-ikx}dx \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{\infty} e^{-ax}\cos(kx)\; dx - \frac{i}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{\infty} e^{-ax}\sin(kx)\; dx \\
&= \frac{a-ik}{\sqrt{2\pi}(a^2+k^2)} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}(a+ik)}
\end{aligned}$$

Exercices proposés :

1. Calculez la transformée de Fourier du paquet d'onde gaussien :

$$g(x) = A\; e^{-a^2x^2}$$

   Rép. : $\frac{A}{\sqrt{2a^2}}\; e^{-\frac{k^2}{4a^2}}$

2. Calculez la transformée de Fourier de la fonction

$$g(x) = A\; e^{-a|x|}$$

   Rép. : $A\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{a}{a^2+k^2}$

3. A quelle condition la transformée de Fourier d'une fonction réelle sera-t-elle réelle ? Imaginaire pure ? Comment ces conditions s'expriment-elles pour les *séries* de Fourier ?

4. Quelle est la transformée de Fourier de la fonction :

$$f(x) = A\{\delta(x - x_0) + \delta(x + x_0)\}$$

Rép. : $\frac{2A}{\sqrt{2\pi}} \cos(kx_0)$

5. A trois dimensions, la transformée de Fourier s'écrit :

$$F[f(\vec{r})] = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{R^3} f(\vec{r})\, e^{-i\vec{k}.\vec{r}} (d\vec{r})^3$$

où l'intégrale s'étend à tout espace. En utilisant la relation :

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{\mid \vec{r} - \vec{r}\,' \mid} \right) = -4\pi\, \delta(\vec{r} - \vec{r}\,')$$

montrez que

$$\frac{1}{\mid \vec{r} - \vec{r}\,' \mid} = \frac{1}{2\pi^2} \int_{R^3} \frac{e^{-i\vec{k}.(\vec{r}-\vec{r}\,')}}{k^2} (d\vec{k})^3$$

On utilise souvent efficacement la méthode des résidus pour calculer les tranformées de Fourier. Le principe de la méthode repose sur le lemme suivant :
Si $\phi(z)$ est une fonction holomorphe dans le demi-plan supérieur ($0 < \arg z < \pi$) excepté en un nombre fini de pôles, qui tend vers zéro uniformément quand $\mid z \mid$ tend vers l'infini, alors, si k est positif :

$$\lim_{R \to \infty} \int_c e^{ikz} \phi(z)\, dz = 0$$

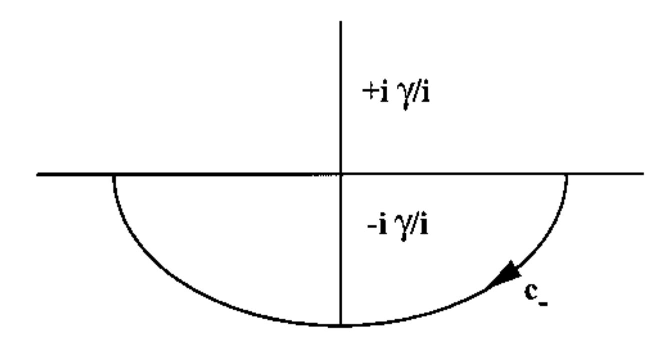
où le contour C est la demi-circonférence de centre 0 et de rayon R.
Si k est négatif, il suffit de considérer le contour symétrique par rapport à l'axe réel : le lemme reste vrai.
Exemple :
Soit à calculer la transformée de Fourier de la fonction de Lorentz normalisée de largeur γ :

$$f(x) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{x^2 + \frac{\gamma^2}{4}}$$

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{x^2 + \frac{\gamma^2}{4}} dx$$

La fonction $\phi(z) = \frac{1}{z^2 + \frac{\gamma^2}{4}}$ a deux pôles imaginaires : $z = \pm i\frac{\gamma}{2}$.

– pour $k \geq 0$
On considère le contour C contenant le pôle $-i\frac{\gamma}{2}$ (voir figure ci-dessous).



Le résidu de la fonction $e^{ikz}\phi(z)$ en ce pôle vaut :

$$\lim_{z \to -\frac{\gamma}{2}} \left(z + \frac{i\gamma}{2} \right) \frac{e^{-ikz}}{z^2 + \frac{\gamma^2}{4}} = \frac{i}{\gamma}\, e^{-k\frac{\gamma}{2}}$$

En appliquant le lemme, on trouve :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ikx}}{x^2 + \frac{\gamma^2}{4}} dx &= -\int_{C_-} dz \frac{e^{-ikz}}{z^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \\ &= -2i\pi \left(\frac{i}{\gamma} \right) e^{-k\frac{\gamma}{2}} \end{aligned}$$

Dès lors, pour $k \geq 0$:

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-k\frac{\gamma}{2}}$$

– pour $k \leq 0$
On doit cette fois considérer le contour C_+ contenant le pôle $i\frac{\gamma}{2}$, dont le résidu est :

$$-\frac{i}{\gamma}\, e^{+k\frac{\gamma}{2}}$$

mais cette fois :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-ikx}}{x^2 + \frac{\gamma^2}{4}} dx &= +\int_{C+} \frac{e^{-ikz}}{z^2 + \frac{\gamma^2}{4}} dz \\ &= \frac{2\pi}{\gamma}\, e^{k\frac{\gamma}{2}} \end{aligned}$$

Aussi, pour $k \leq 0$:

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{k\frac{\gamma}{2}}$$

La transformée de Fourier de la fonction :

$$f(x) = \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{x^2 + \frac{\gamma^2}{4}}$$

est la fonction :

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-|k|\frac{\gamma}{2}}$$

Remarques :

1. L'aire dans la courbe $f(x)$ est donnée par $\sqrt{2\pi}\, A(0) = 1$.

2. On constate que si γ est très petit, le spectre $A(k)$ s'étale largement. Si au contraire c'est la fonction $f(x)$ qui est fort étalée, la transformée $A(k)$ aura une largeur très petite. C'est une propriété tout à fait générale des transformées de Fourier qui a trouvé des applications dans beaucoup de problèmes physiques :
   - une impulsion électrique brève montre à l'analyse une large plage de fréquences ;
   - en optique, la figure de diffraction d'un objet est la tranformée de Fourier de sa fonction de transmission : la figure de diffraction d'une ouverture étroite est très étalée ;
   - en mécanique quantique, la fonction d'onde dans l'espace des impulsions est la transformée de Fourier de la fonction d'onde dans l'espace $\vec{r}$: le principe d'incertitude de Heisenberg est vérifié automatiquement.

Exercices proposés :

1. Calculez la transformée : $(a, k \geq 0)$ de $\frac{x}{x^4+a^4}$
   Rép. :
$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x}{x^4 + a^4}\, e^{ikx} dx = \frac{i}{a^2}\sqrt{\frac{\pi}{2}} \sin\left(\frac{ka\sqrt{2}}{2}\right) e^{-ka\frac{\sqrt{2}}{2}}$$

2. Calculez la transformée $(k \geq 0)$ de $\frac{1+x^2}{1+x^2+x^4}$
   Rép. :
$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 + x^2}{1 + x^2 + x^4}\, e^{-kx} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\, e^{\sqrt{-\frac{3}{2}}k} \cos\frac{k}{2}$$

3. En supposant qu'un atome émettant une radiation de fréquence subit un "damping" exponentiel, montrez que la raie émise a une certaine "largeur naturelle".

4. Trouvez d'autres exemples physiques (analogues au "principe d'incertitude de Heisenberg") montrant comment varie la largeur de la transformée $A(k)$ en fonction de la largeur $f(x)$.

I.9.6 Application des développement en série de fonctions orthogonales

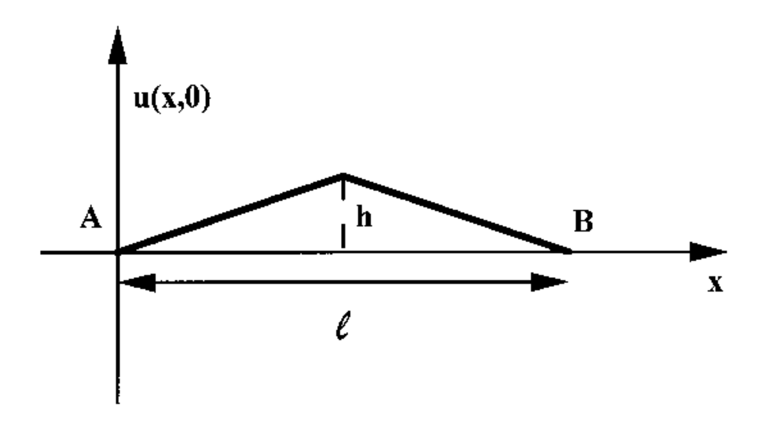
Un grand nombre de problèmes de physique (propagation des ondes, conductibilité thermique, diffusion des gaz, recherche de potentiels électrostatiques, etc ...) se réduisent à la résolution d'une équation aux dérivées partielles assortie de conditions aux limites et de conditions initiales convenables.
Les deux méthodes couramment utilisées sont :

- la méthode de séparation des variables (méthode de Fourier) ;

- la méthode des fonctions de Green ;

Dans ces notes introductives, nous nous contenterons de décrire brièvement la première, en traitant l'exemple de la corde vibrante.

1) *Corde vibrante*
On considère une corde tendue entre deux points A et B. On pince la corde en son milieu que l'on soulève d'une hauteur h. A l'instant $t = 0$, on lache la corde sans vitesse initiale. Décrire le mouvement de la corde à un instant t ultérieur. A l'instant $t = 0$, la situation physique est décrite par la figure ci-dessous :



Sur la corde, les ondes se propagent suivant la loi

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} \tag{A.7}$$

qui est une équation aux dérivées partielles.
Conditions initiales :

$$u(x,0) = h(x) \text{ définie par :}$$

$$h(x) = \begin{cases} \frac{2h}{\ell}x & , c \leq x \leq \frac{\ell}{2} \\ 2h - \frac{2\ell}{\ell}x & , \frac{\ell}{2} \leq x \leq \ell \end{cases}$$

$$\dot{u}(x,0) = 0 \text{ (vitesse initiale)}$$

Conditions aux limites
à tout instant

$$u(0,t) = 0 \text{ (au point } A)$$
$$u(\ell,t) = 0 \text{ (au point } B)$$

On recherche des solutions de la forme :

$$u(x,t) = X(x)T(t) \neq 0$$

Portée dans (A.7), cette expression fournit :

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} = \frac{1}{c^2T}\frac{d^2T}{dt^2}$$

Le premier membre ne dépendant visiblement que de la variable x et le second de la variable t, l'égalité ne peut être vérifiée que si les deux membres ne dépendent ni de x ni de t. Posons-les égaux à une même constante α.

$$\frac{d^2X}{dx^2} = \alpha\, x \tag{A.8}$$

$$\frac{d^2T}{dt^2} = \alpha\, c^2T \tag{A.9}$$

α est un nombre complexe qui ne pourra être déterminé qu'en faisant intervenir les conditions aux limites. Pour une valeur fixe de α, la solution de (A.8) est, en toute généralité :

$$X(x) = A\, e^{\sqrt{\alpha}x} + B\, e^{-\sqrt{\alpha}x}$$

et la solution de (A.9) :

$$T(t) = A'\, e^{\sqrt{\alpha}ct} + B'\, e^{-\sqrt{\alpha}ct}$$

Appliquons les conditions aux limites ; on obtient :

$$X(0) = 0\ ;\ X(\ell) = 0$$

La première entraîne que $A+B = 0$ et donc que la solution s'écrit (à une constante multiplicative près) :

$$X(x) = e^{\sqrt{\alpha}x} - e^{-\sqrt{\alpha}x}$$

ou encore

$$X(x) = sh(\sqrt{\alpha}x)$$

Mais la seconde s'exprime :

$$sh(\sqrt{\alpha}\ell) = 0$$

Or la fonction $sh(z)$ ne s'annule dans le plan complexe que sur l'axe imaginaire. Le coefficient $\sqrt{\alpha}$ est donc un imaginaire pur que nous pouvons réécrire :

$$\sqrt{\alpha} = ik \qquad (k \text{ réel})$$

La solution est alors :

$$X(x) = \sin k\, x$$

Les valeurs permises de k étant données par l'équation : $\sin k\ell = 0$, on obtient :

$$k_n = \frac{n\pi}{\ell}$$

Dès lors, la solution la plus générale de l'équation *linéaire* (A.7) est la suivante :

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \ \sin k_n\, x(e^{-ik_nct} + b_n\ e^{ik_nct})$$

Il suffit maintenant de choisir la suite des coefficients a_n et b_n qui satisfont aux conditions initiales : $u(x,0) = h(x)$ et $\dot{u}(x,0) = 0$
La deuxième condition s'écrit :

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n(-ik_nc + b_nik_nc) \sin\ k_n\ x = 0$$

Les fonctions $\sin(k_nx)$ étant orthogonales, cette relation entraîne que, pour toute valeur de n :

$$a_n(-ik_n\ c + b_nik_n\ c) = 0$$

si $a_n \neq 0$, cette relation devient $b_n = 1$.

Si $a_n = 0$, nous n'avons pas besoin du coefficient b_n, puisque le terme correspondant n'apparaît pas dans la série représentant la solution.

Finalement, la solution sera représentée par :

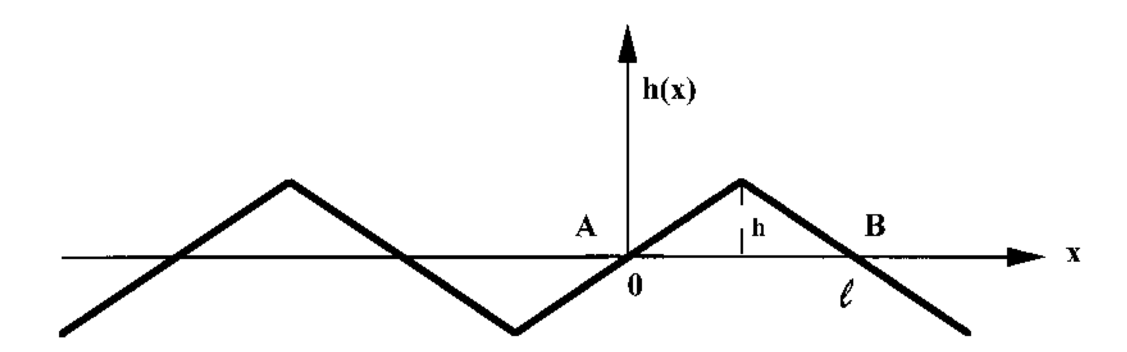
$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin\frac{n\pi x}{\ell} \cos\frac{n\pi ct}{\ell}$$

(les a_n restant à déterminer)

Appliquons maintenant la 1^{re}condition initiale :

$$u(x,0) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin\frac{n\pi x}{\ell} = h(x)$$

Celle-ci montre que les coefficients a_n ne sont rien d'autre que les coefficients du développement de $h(x)$ *en série de sinus*. Pour obtenir ce développement, il suffit de prolonger la fonction $h(x)$ sur toutes les abscisses réelles en une fonction périodique impaire (de période ℓ)



On a : $h(x) = \frac{8h}{\pi^2}\left\{\sin\frac{\pi x}{\ell} - \frac{\sin\frac{3\pi x}{\ell}}{3^2} + \frac{\sin\frac{5\pi x}{\ell}}{5^2}\cdots\right\}$
Les coefficients a_n s'obtenant par le calcul des intégrales :

$$a_n = \frac{1}{\ell}\int_{-\ell}^{+\ell} h(x)\sin\frac{n\pi x}{\ell}dx$$

on obtient :

$$a_{2n} = 0$$
$$a_{2n+1} = \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2}\frac{8h}{\pi^2}$$

La méthode de séparation de variables s'applique entre autres aux équations suivantes :

Equation de la corde vibrante : $\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \dfrac{1}{c^2}\dfrac{\partial^2\psi}{\partial t^2}$
Equation de Laplace : $\nabla^2\psi = 0$
Equation d'onde à trois dimensions : $\nabla^2\psi = \dfrac{1}{c^2}\dfrac{\partial^2\psi}{\partial t^2}$
Equation de diffusion : $\nabla^2\psi = \dfrac{1}{K}\dfrac{\partial\psi}{\partial t}$
où ψreprésente la température,
et $K = \dfrac{k}{c\rho} = \dfrac{\text{conductivité thermique}}{\text{(chaleur spécif.)(densité)}})$
Equation de Schrödinger : $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\vec{x})\psi = i\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial t}$
et si $\psi = \varphi(\vec{x})\, e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$
on a $\qquad \nabla^2\varphi + \dfrac{2m}{\hbar^2}[E - \nabla(\vec{x})]\varphi = 0$

Les deux dernières équations sont d'une importance capitale en mécanique quantique.

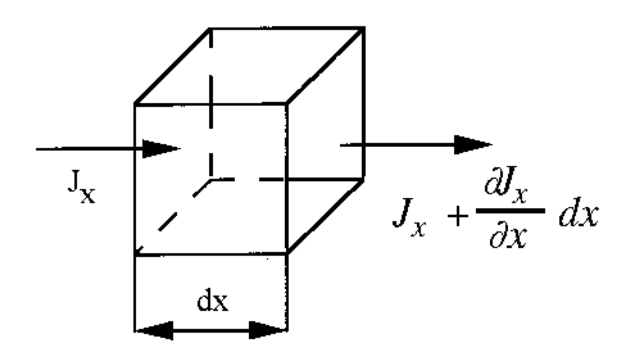
2) *Propagation de la chaleur et le problème de Dirichelet*

On considère une barre homogène, de section constante et de longueur ℓ. Alors que cette barre est en équilibre thermique à la température T_0, on met brusquement l'une des extrémités en contact thermique avec un thermostat de température $T_1 > T_0$, tandis que l'autre extrémité est maintenue à la température T_0, par contact avec un deuxième thermostat.

Calculez la distribution de la température et son évolution temporelle $T(x,t)$ le long de la barre.

3) *Lois de la diffusion*

- 1re loi de Fick : $\vec{J} = -D \text{ grad } c$
  où c est la concentration, $\vec{J}$ est le courant de diffusion et D le coefficient de diffusion qui dépend de la température du milieu diffusant et du corps qui diffuse.
  La loi de continuité postule que la quantité totale de matière entrant dans dV est égale à l'accroissement de concentration par unité de temps (voir figure ci-dessous).



On a donc :

$$\begin{aligned} J_x dy\, dz &- \left(J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx\right) dy\, dz + J_y\, dz\, dx \\ &- \left(J_y + \frac{\partial J_y}{\partial y} dy\right) dz\, dx + J_z\, dx\, dy \\ &- \left(J_z + \frac{\partial J_z}{\partial z} dz\right) dx\, dy \\ &= \frac{\partial c}{\partial t} dV \end{aligned}$$

d'où

$$\text{div } \vec{J} = -\frac{\partial c}{\partial t}$$

et en tenant compte de la 1[re]loi de Fick, on a :

- 2[e]loi de Fick : $\nabla^2 c = \frac{1}{D}\frac{\partial c}{\partial t}$
  - *Dans le cas stationnaire* :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

  - Cas linéaire :

$$\nabla^2 c = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad \begin{cases} c = Ax + B \\ \vec{J} = -D\ A\ \vec{e}_x \end{cases}$$

J_x est constant dans le temps et l'espace.

Exemple : Evolution de l'oxydation d'une plaque.
Diffusion dans un corps cylindrique :

$$\nabla^2 c = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)c = 0 \quad \begin{cases} c = A\ln r + B \\ J_r = -D\frac{A}{r} \end{cases}$$

  - Cas sphérique :

$$\nabla^2 c = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)c = 0 \quad \begin{cases} c = -\frac{A}{r} + B \\ J_r = -D\frac{A}{r^2} \end{cases}$$

  - *Dans le cas non stationnaire* :

$$\frac{\partial c}{\partial t} \neq 0$$

  - Cas linéaire :

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

on pose

$$c(x,t) = f(x)\ g(t)$$

Il en résulte

$$\frac{1}{f}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{1}{Dg}\frac{dg}{\partial t} = -k^2$$

d'où la solution générale est :

$$c(x,t) = \sum_k (A_k \cos kx + B_k \sin kx)\ e^{-k^2 Dt}$$

où les coefficients A_k et B_k sont déterminés à l'aide des conditions intiales. S'il n'y a pas de conditions aux limites, A et B varient de manière continue pour des valeurs de k allant de 0 à $+\infty$, et on a :

$$c(x,t) = \int_0^\infty [A(k)\cos kx + B(k)\sin kx]\ e^{-k^2 Dt} dk$$

Si $c(x,0)$ est la fonction de concentration au temps $t = 0$, on a :

$$A(k) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} c(x',0)\cos kx'\ dx'$$
$$B(k) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} c(x',0)\sin kx'\ dx'$$

En remplaçant $A(k)$ par $B(k)$ par leur valeur et tenant compte de

$$\int_0^\infty e^{-a^2x^2}\cos bx\ dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}\ \exp\left(-\frac{b^2}{4a^2}\right)$$

on obtient :

$$c(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_{-\infty}^{+\infty} c(x',0)\ \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right)dx'$$

4) *Mesure du coefficient de diffusion mutuelle de deux gaz* :
Un tube de section uniforme et de longueur ℓ est divisé en deux parties égales, 1 et 2, par un robinet R. On emplit la portion 1 d'un gaz A et la portion 2 d'un gaz B, le robinet R étant fermé.
A un moment donné, on ouvre R pour le refermer t secondes plus tard. L'analyse chimique montre alors que la concentration moyenne du gaz dans le compartiment 1 (égale à celle de B dans 2) est tombée à la valeur $\bar{c}_A = \bar{c}_B$.
Calculez la valeur c_A le long du tube, à l'instant t, en utilisant les séries de Fourier. Montrez que l'on a :

$$2\bar{c}_A - 1 = \frac{z}{\pi^2}\left\{e^{-x} + \frac{e^{-9x}}{9} + \frac{e^{-25x}}{25} + \cdots\right\}$$

avec

$$x = \frac{\pi^2}{\ell^2}Dt$$

Solution :
C'est la deuxième loi de Fick : $\Delta c = \frac{1}{D}\frac{\partial c}{\partial t}$ qui régit le phénomène.
Nous nous trouvons dans le cas unidimensionnel. Posons $c_B = \frac{1}{2} + c(x,t)$.

Il faut donc que $c(x,t)$ vérifie l'équation différentielle

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}c(x,t) = \frac{1}{D}\frac{\partial}{\partial t}c(x,t)$$

La méthode par séparation des variables nous fournit la solution élémentaire

$$c(x,t,k) = [A(k)\cos kx + B(k)\sin kx]\; e^{-k^2Dt}$$

et

$$c(x,t) = \int_{[k]} c(x,t,k)\; dk$$

Dans ce cas, nous remarquons que la solution doit satisfaire à des "conditions aux limites" et nous montrerons que k ne prend que des valeurs discrètes et, par suite, l'intégrale se ramène à une somme sur k.
Conditions aux limites : en $x = \pm\frac{\ell}{2}$ le courant de matière $\vec{J}_{x=\pm\frac{\ell}{2}}$ doit être nul quel que soit t.
Si la concentration $c(x,t)$ est une fonction mathématique régulière en $x = \pm\frac{\ell}{2}$, la 1^{re}loi de Fick conduit à :

$$\left[\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}\right]_{x=\pm\frac{\ell}{2}} = 0 \qquad \text{(I)}$$

Or

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \int_{[k]} [-A(k)\; k\; \sin\; kx + B(k)\; k\; \cos\; kx]\; e^{-k^2Dt}dk$$

Il faut donc de (I) que :
en $x = +\frac{\ell}{2}$

$$\int_{[k]} A(k)\; k\; \sin\; \frac{k\ell}{2}\; e^{-k^2Dt}dk = \int_{[k]} B(k)\; k\; \cos\; \frac{k\ell}{2}\; e^{-k^2Dt}dk$$

en $x = -\frac{\ell}{2}$

$$x = \int_{[k]} -A(k)\; k\; \sin\; \frac{k\ell}{2}\; e^{-k^2Dt}dk = \int_{[k]} B(k)\; k\; \cos\; \frac{k\ell}{2}\; e^{-k^2Dt}dk$$

c'est-à-dire que

$$A(k)\; k\; \sin\; \frac{k\ell}{2} = B(k)\; k\; \cos\; \frac{k\ell}{2} \equiv 0$$

ce qui est réalisé si :

1. $k \equiv 0$
2. $A(k) \equiv B(k) \equiv 0$
3. $A(k) \equiv 0 \quad \cos\frac{k\ell}{2} = 0$

4. $B(k) \equiv 0 \quad \sin \frac{k\ell}{2} = 0$

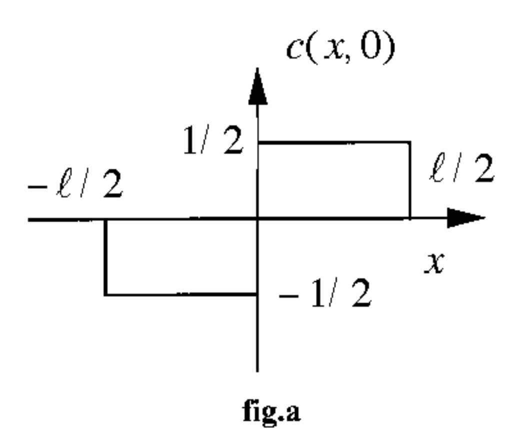


fig.a

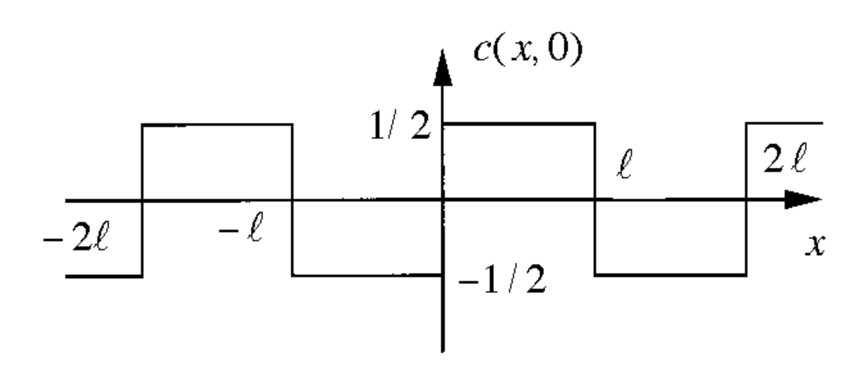


fig.b

Les deux premières conditions n'ont pas de sens physique ; tandis que les conditions 3) et 4) imposent la solution :
$c(x,t) = \sum_k (A_k \cos kx + B_k \sin kx) e^{-k^2 Dt}$ c.-à-d. des valeurs discrètes de k.
Pour satisfaire la loi $\vec{J} = -D$ grad c en $x = \pm\frac{\ell}{2}$, c.-à-d. pour que grad c existe en ces points, remplaçons le problème réel représenté à la figure (a) par un problème fictif équivalent représenté à la figure (b).
Nous voyons que dans le domaine $-\frac{\ell}{2} \leq x \leq +\frac{\ell}{2}$, la solution fictive est équivalente à la condition réelle. Si nous pouvons montrer que pour le problème fictif $\vec{J} = 0$ en $x = \pm\frac{\ell}{2}$, la solution sera valable.
En développant la condition initiale (fictive) en série de Fourier, on aura

$$c(x,0) = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1,3,5,...} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{2}$$

c.-à-d. que la condition intitiale impose :

$$n \text{ impair}, \ k = \frac{n\pi}{L}, \ A(k) = 0, \ B(k) = \frac{2}{n\pi}$$

Remarquons que nous satisfons ainsi $\vec{J} : 0$ en $x = \pm\frac{\ell}{2}$

La solution s'écrit donc :

$$c(x,t) = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1,3,\ldots} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{\ell} e^{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2}Dt}$$

$$c_B = c(x,t) + \frac{1}{2} \qquad c_A = c(-x,t) + \frac{1}{2}$$

Concentration moyenne de B pour x dans l'intervalle $\left[0, \frac{\ell}{2}\right]$:

$$\begin{aligned} \bar{c}_B = \frac{2}{\ell} \int_0^{\frac{\ell}{2}} c_B \, dx &= \frac{2}{\ell} \frac{2}{\pi} \sum_{n=1,3,\ldots} \frac{1}{n} \, e^{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2}Dt} \int_0^{\frac{\ell}{2}} \sin \frac{n\pi x}{\ell} dx + \frac{2}{\ell} \int_0^{\frac{\ell}{2}} \frac{dx}{2} \\ &= \frac{1}{2} + \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1,3,\ldots} \frac{1}{n^2} \, e^{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2}Dt} \end{aligned}$$

Déterminez la concentration $c(x,t)$ pour différentes températures dans le cas où :

1. $c(x',0) = S\delta(x')$ $\qquad S$:quantité de matière contenue dans une lame mince

2. $c(x',0) = \begin{cases} c_0 & \text{pour } x' < 0 \\ 0 & \text{pour } x' > 0 \end{cases}$

3. $c(x',0) = \begin{cases} c_0 & \text{pour } -h < x' < h \\ 0 & \text{pour } h < \mid x' \mid \end{cases}$

Chapitre II

Chapitre II

Systèmes quantiques simples

II.1 Probabilité de présence d'une particule

En accord avec le caractère probabiliste et ondulatoire des phénomènes observés, la cinématique quantique représente l'état dans lequel se trouve une particule[1] en mouvement par une *onde de probabilité*. Cette onde peut être décrite par une fonction complexe $\Psi(\vec{r}, t)$ dépendant de la position [2] $\vec{r} = (x, y, z)$ de la particule et du temps et telle que

$$\rho(\vec{r}, t)d\vec{r} = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} \tag{II.1}$$

est la probabilité pour qu'à l'instant t les coordonnées de la particule soient comprises entre x et $x + dx, y$ et $y + dy, z$ et $z + dz$. La fonction est appelée *"fonction d'onde"*; elle contient toutes les informations sur la particule. La forme précise de la fonction dépend des conditions physiques du problème [3].
Alors que $\Psi(\vec{r}, t)$ est en général une quantité complexe, c'est la probabilité elle-même qui est la grandeur mesurée [4].
Cette dernière est réelle car proportionnelle à la quantité essentiellement positive $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ (voir quelques exemples à la figure II.1).

[1] Le mot "particule" pouvant être remplacé par le mot plus général "système quantique", la particule étant le système quantique le plus simple.

[2] Plus tard, nous introduirons la variable attachée au spin de la particule.

[3] Voir p.ex. l'onde plane monochromatique associée à une particule d'impulsion p_x se déplaçant suivant ox.

[4] En réalité, l'amplitude de probabilité $\Psi(\vec{r}, t)$ contient une information supplémentaire, le facteur de phase, qui se manifeste par des conséquences physiques importantes et parfaitement observables.

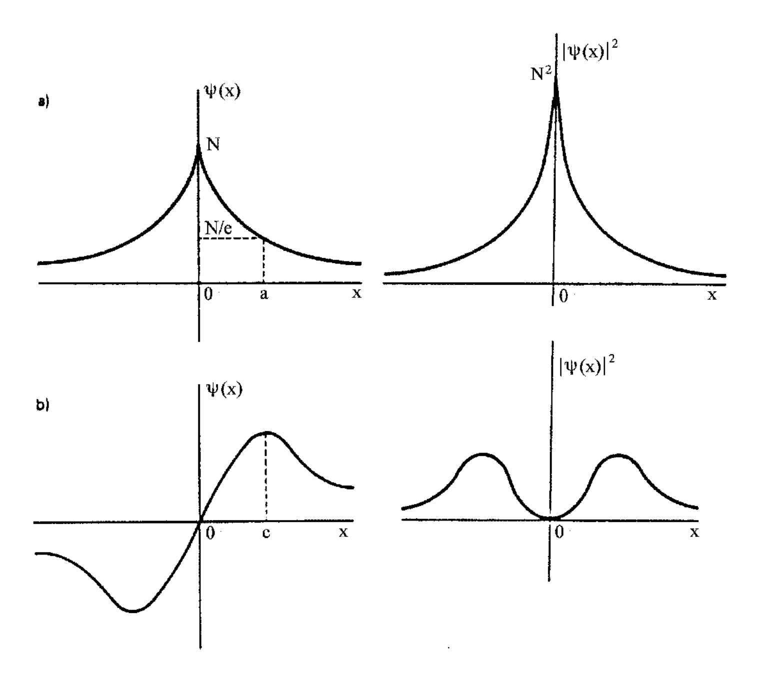


Figure II.1 : *a) La fonction d'onde* $\psi(x) = Ne^{-|x|/a}$ *et la densité* $|\psi(x)|^2$ *correspondante ; b) La fonction d'onde* $\psi(x) = Nxe^{-x^2/2}$ *et la densité* $|\psi(x)|^2$ *correspondante.*

Bien entendu (voir chap. I), la somme des probabilités de présence dans chacun des éléments de volume $d\vec{r}$ de tout l'espace doit évidemment être égale à l'unité ;$\Psi(\vec{r}, t)$ doit donc satisfaire à la condition de "normalisation" (la fonction $\Psi(\vec{r}, t)$ est alors *normée*) :

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 1 \tag{II.2}$$

Lorsque cette condition est satisfaite, on dit que la *fonction d'onde* $\Psi(\vec{r}, t)$ est à *carré sommable*. Pour des fonctions physiquement acceptables, cela suppose que $\Psi(\vec{r}, t)$ doit tendre vers zéro, ou au moins rester bornée, quand $r \longrightarrow \pm\infty$. Par ailleurs, la continuité de la densité de probabilité et du courant de probabilité impose que la fonction d'onde et sa dérivée première par rapport aux coordonnées soient continues. Appliquons directement ces notions à l'étude quantique d'une particule libre.

II.2 Etat quantique d'une particule libre

II.2.1 Fonction d'onde

Dans le premier chapitre, nous avons vu qu'une particule libre considérée comme une superposition d'ondes planes ou *"paquet d'ondes"* s'exprime sous la forme d'une intégrale de Fourier [5]

$$\Psi(\vec{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \varphi(\vec{p},t)\ e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{r}}\, dp_x\ dp_y\ dp_z \tag{II.3}$$

et satisfait à la condition de normalisation (II.2). C'est la fonction d'onde dans *l'espace des coordonnées*. La fonction d'onde dans *l'espace des impulsions* est alors donnée par la transformée de Fourier inverse

$$\varphi(\vec{p},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \Psi(\vec{r},t)\ e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{r}} dxdydz \tag{II.4}$$

Il est alors aisé de démontrer le *théorème de Parseval* [6]

$$\int |\varphi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p} = \int |\Psi(\vec{r},t)|^2\ d\vec{r} = 1 \tag{II.5}$$

On est ainsi amené à considérer l'expression

$$|\varphi(\vec{p},t)|^2 dp_x\ dp_y\ dp_z$$

comme représentant la probabilité pour que les composantes de l'impulsion soient comprises entre p_x et $p_x + dp_x$, p_y et $p_y + dp_y$, p_z et $p_z + dp_z$. La fonction $\varphi(\vec{p},t)$ est donc une amplitude de probabilité jouant vis-à-vis de l'impulsion le même rôle que $\Psi(\vec{r},t)$ vis-à-vis de la position.
L'onde de probabilité représentant une particule libre[7] s'écrit donc dans l'espace à 3D (dimensions) :

$$\Psi(\vec{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int \varphi(\vec{p})\ e^{-\frac{i}{\hbar}\ (\vec{p}.\vec{r}-Et)} d\vec{p}$$

avec

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

[5] C'est la généralisation à 3 dimensions et pour $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

[6] En utilisant la représentation de la fonction delta de Dirac

$$\delta(\vec{r} - \vec{r'}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int\ d\vec{p}\ e^{\frac{i}{\hbar}\ \vec{p}.(\vec{r}-\vec{r'})}$$

[7] Voir Chap. I.

Nous remarquons que, dans ce cas, $\Psi(\vec{r},t)$ satisfait à l'équation différentielle

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) = 0 \tag{II.6}$$

C'est l'équation d'évolution de Schrödinger[8] pour une particule libre.

II.2.2 Courant de probabilité

La probabilité de trouver la particule dans un volume V est donnée par

$$\int_V \rho(\vec{r},t)d\vec{r} = \int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2\, d\vec{r}$$

d'où

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{\int_V \rho(\vec{r},t)d\vec{r}\right\} = \int_V \left(\Psi^*(\vec{r},t)\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} + \frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)\right)d\vec{r}$$

En tenant compte de l'équation d'évolution (II.6), on a[9] :

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V \rho(\vec{r},t)d\vec{r} = \frac{i\hbar}{2m}\int_V \left[\Psi^*\nabla^2\Psi - (\nabla^2\Psi^*)\Psi\right]d\vec{r} = -\int_V \operatorname{div}\vec{j}\, d\vec{r} \tag{II.7}$$

où nous avons posé

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi^*\nabla\Psi - (\nabla\Psi^*)\Psi\right] \tag{II.8}$$

D'après le théorème de Green[10], il vient donc

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V \rho(\vec{r},t)d\vec{r} = -\int_S \vec{j}.d\vec{S} \tag{II.9}$$

où l'intégrale de droite est effectuée sur la surface S qui limite le volume V. La relation (II.9) exprime donc bien que la variation par unité de temps de la probabilité de trouver la particule dans V est égale au flux traversant la surface S et le vecteur $\vec{j}$ peut être interprété comme une *densité de courant de probabilité* qui satisfait à l'équation de continuité (cf.II.7)

$$\operatorname{div}\vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \tag{II.10}$$

Il est donc naturel que $\Psi(\vec{r},t)$ et $\nabla\Psi(\vec{r},t)$ soient des fonctions continues.

[8] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361 et 489 (1926) ; 80, 437 (1926) ; 81, 109 (1926).

[9] $\Psi^*(\vec{r},t)$ désignant la quantité complexe conjuguée de $\Psi(\vec{r},t)$ et

$$\begin{aligned}\operatorname{div}\{\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi\} &= (\nabla\Psi)(\nabla\Psi^*) + \Psi.\nabla^2\Psi^* - (\nabla\Psi^*)(\nabla\Psi) - \Psi^*\nabla^2\Psi \\ &= \Psi\nabla^2\Psi^* - \Psi^*\nabla^2\Psi\end{aligned}$$

[10] P.M. Morse & H. Feshbach, "Methods of Theoretical Physics" (McGraw-Hill, 1953) vol. 1, p. 803.

II.2.3 Valeur moyenne et écart quadratique moyen

La connaissance de la probabilité de présence de la particule en chaque point de l'espace permet, par simple application du calcul des probabilités[11] , de définir les *valeurs moyennes* quantiques des coordonnées

$$\langle x\rangle = \frac{\int x|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r}}{\int |\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r}} = \int x|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r} \tag{II.11}$$

$$\langle y\rangle = \int y|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r} \tag{II.12}$$

$$\langle z\rangle = \int z|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r} \tag{II.13}$$

ainsi que les *écarts quadratiques moyens*

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \int (x-\langle x\rangle)^2|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r} \tag{II.14}$$

$$\langle(\Delta y)^2\rangle = \int (y-\langle y\rangle)^2|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r} \tag{II.15}$$

$$\langle(\Delta z)^2\rangle = \int (z-\langle z\rangle)^2|\Psi(\vec{r},t)|^2 d\vec{r} \tag{II.16}$$

De même, la connaissance de $\varphi(p,t)$ nous permet de calculer les *valeurs moyennes* quantiques des composantes de *l'impulsion*

$$\langle p_x\rangle = \int p_x|\varphi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p} \tag{II.17}$$

$$\langle p_y\rangle = \int p_y|\varphi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p} \tag{II.18}$$

$$\langle p_z\rangle = \int p_z|\varphi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p} \tag{II.19}$$

et les écarts quadratiques moyens

$$(\Delta p_x)^2 = \int (p_x-\langle p_x\rangle)^2|\varphi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p} \tag{II.20}$$

$$(\Delta p_y)^2 = \int (p_y-\langle p_y\rangle)^2|\varphi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p} \tag{II.21}$$

$$(\Delta p_z)^2 = \int (p_z-\langle p_z\rangle)^2|\varphi(\vec{p},t)|^2 d\vec{p} \tag{II.22}$$

Il est alors possible de vérifier[12] que ces écarts satisfont aux relations d'incertitude de Heisenberg

[11] Voir cours de Probabilités ou H. Ventsel "Théorie des probabilités" (Ed. Mir, Moscou), 1982.

[12] Voir par ex. J.L. Powell & B. Crasemann "Quantum Mechanics", (Ed. Addison-Wesley, 1962), p.73.

$$\Delta x.\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \tag{II.23}$$

$$\Delta y.\Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \tag{II.24}$$

$$\Delta z.\Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \tag{II.25}$$

Ces égalités apparaîtront plus loin comme cas particulier d'un théorème plus général. Ces relations indiquent clairement que si le paquet d'ondes $\Psi(\vec{r},t)$ ne diffère pratiquement de zéro que dans un domaine très petit, il faudra au contraire que $\varphi(\vec{p},t)$ soit notable dans un domaine très étendu de l'espace $\vec{p}$ pour que les ondes planes associées se détruisent rapidement par interférence lorsqu'on s'éloigne du centre du paquet d'ondes $\Psi(\vec{p},t)$. Inversement, l'analogie des rôles joués par $\Psi(\vec{r},t)$ et $\varphi(\vec{p},t)$ nous invite à considérer cette dernière fonction comme un "paquet d'ondes" dans l'espace $\vec{p}$ et le même raisonnement, mutatis mutandis, nous montre alors que, plus ce paquet est étroit, plus le paquet associé $\Psi(\vec{r},t)$ est large.

II.2.4 Opérateur "impulsion" dans l'espace des coordonnées

Lorsqu'on connaît $\varphi(\vec{p},t)$, le calcul de la valeur moyenne de p_x s'effectue évidemment sans difficulté à l'aide de la relation (II.17). Cependant, nous montrerons maintenant qu'il n'est pas nécessaire de passer par le calcul explicite de $\varphi(\vec{p},t)$ pour déterminer cette moyenne. Il suffit pour cela de noter que

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial x} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int p_x\varphi(\vec{p},t)\ e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{r}}\ d\vec{p}$$

et, par conséquent,

$$\begin{aligned}\int \Psi^*(\vec{r},t)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial x}d\vec{r} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int \Psi^*(\vec{r},t)d\vec{r}\int p_x\varphi(\vec{p},t)\ e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{r}}\ d\vec{p} \\ &= \int \varphi^*(\vec{p},t)\ p_x\ \varphi(\vec{p},t)\ d\vec{p} = \langle p_x\rangle\end{aligned}$$

Nous pourrons ainsi écrire

$$\langle p_x\rangle = \int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{p_x}\Psi(\vec{r},t)d\vec{r} \tag{II.26}$$

en introduisant l'opérateur

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \tag{II.27}$$

et l'on fera de même pour les autres composantes. D'ailleurs, les valeurs moyennes des coordonnées peuvent s'écrire sous une forme analogue

$$\langle x \rangle = \int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{x}\Psi(\vec{r},t)d\vec{r} \tag{II.28}$$

où $\hat{x}$ est l'opérateur représentant simplement la multiplication par x. Inversement, nous pourrions nous passer complètement de la fonction d'onde $\Psi(\vec{r},t)$ et calculer les valeurs moyennes au moyen de la seule amplitude de probabilité $\varphi(\vec{p},t)$ en écrivant

$$\langle p_x \rangle = \int \varphi^*(\vec{p},t)\hat{p}_x\varphi(\vec{p},t)d\vec{p} \tag{II.29}$$

et

$$\langle x \rangle = \int \varphi^*(\vec{p},t)\hat{x}\varphi(\vec{p},t)d\vec{p} \tag{II.30}$$

avec, cette fois :

$$\hat{p}_x = p_x \tag{II.31}$$

$$\hat{x} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_x} \tag{II.32}$$

Nous voyons donc que l'état de la particule peut être décrit indifféremment par une fonction d'onde $\Psi(\vec{r},t)$ et les opérateurs $\hat{x} = x$ et $\hat{p_x} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ ou par la fonction d'onde $\varphi(\vec{p},t)$ et les opérateurs $\hat{x} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_x}$ et $\hat{p}_x = p_x$ respectivement. Selon que nous utiliserons la première ou la seconde de ces deux possibilités, nous dirons que nous nous plaçons dans la *représentation* $\vec{r}$ ou dans la *représentation* $\vec{p}$. Ces deux représentations sont équivalentes mais la première est plus couramment utilisée. Elle est caractérisée par le rôle particulier qu'y joue la position $\vec{r}$, représentée par un opérateur "diagonal", tandis que, dans la seconde, c'est l'impulsion $\vec{p}$ qui jouit de cette propriété spéciale. On conçoit aisément que d'autres représentations équivalentes existent, associées à d'autres grandeurs[13]. Finalement, contrairement aux variables classiques, les opérateurs quantiques ne commutent pas toujours. Ainsi, dans le cas des opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p_x}$, il est facile de vérifier que le produit $\hat{x}.\hat{p_x}$ (appliqué à une fonction d'onde $\phi(\vec{r})$) est différent du produit $\hat{p_x}.\hat{x}$.
En effet, dans la représentation des coordonnées, il vient :

$$\begin{aligned} \hat{x}\hat{p}_x\phi(\vec{r}) &= x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\phi(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i}x.\frac{\partial\phi(\vec{r})}{\partial x} \qquad \text{(II.33)} \\ \text{et} \quad \hat{p}_x\hat{x}\phi(\vec{r}) &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(x.\phi(\vec{r})) \\ &= \frac{\hbar}{i}\phi(\vec{r}) + \frac{\hbar}{i}\,x\,\frac{\partial\phi(\vec{r})}{\partial x} \end{aligned}$$

[13]Voir Chap.III.

c'est-à-dire

$$\{\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}\}\phi(\vec{r}) = -\frac{\hbar}{i}\phi(\vec{r})$$

ce qu'on écrit encore sous la forme

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = -\frac{\hbar}{i}$$

ou

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i} \tag{II.34}$$

car cette relation ne dépend pas de la forme de la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$. Le crochet porte le nom de "commutateur". Nous verrons que cette relation de commutation entre les opérateurs $\hat{p}_x$ et $\hat{x}$ est intimement liée à la relation d'incertitude $\Delta x.\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$.

II.3 Particule dans un potentiel indépendant du temps

II.3.1 Solutions stationnaires

Dans un grand nombre de problèmes physiques, la particule est soumise à un potentiel $V(\vec{r})$ qui ne dépend pas du temps. Dans ce cas, l'équation d'évolution

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} &= \left\{\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r})\right\}\Psi(\vec{r},t) \\ &= \hat{H}\Psi(\vec{r},t) \end{aligned} \tag{II.35}$$

peut être simplifiée en écrivant la fonction d'onde sous la forme d'un produit

$$\Psi(\vec{r},t) = \chi(t)\ \Phi(\vec{r}) \tag{II.36}$$

En substituant cette forme dans l'équation (II.35), il vient

$$\frac{i\hbar}{\chi(t)}\frac{\partial}{\partial t}\ \chi(t) = \frac{H\phi(\vec{r})}{\phi(\vec{r})} = E \tag{II.37}$$

où E est le paramètre de séparation[14] des deux variables $\vec{r}$ et $\vec{t}$.
Nous obtenons donc comme solution

$$\chi(t) = C\ e^{-\frac{i}{\hbar}\ E.t} \tag{II.38}$$

[14]Voir exercices : Méthode de séparation des variables.

et la partie spatiale $\Phi(\vec{r})$ satisfait à l'équation

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) \tag{II.39}$$

qui porte le nom de *"équation de Schrödinger (indépendante du temps)"*. Nous verrons que chacune des solutions de (II.36) et (II.38) dépend d'une valeur bien déterminée E_n du paramètre de séparation E ; on posera

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \Phi_n(\vec{r})\ e^{-\frac{i}{\hbar}\ E_n t} \tag{II.40}$$

l'onde de probabilité associée à la valeur E_n du paramètre E.
La valeur moyenne de l'énergie dans l'état (II.40) vaut alors

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int \Psi_n^*(\vec{r}, t)\, i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n(\vec{r}, t) d\vec{r} \\ &= E_n \int \Phi_n^*(\vec{r}) \Phi_n(\vec{r}) d\vec{r} = E_n \end{aligned}$$

ce qui fournit la signification physique du paramètre E. En conclusion, lorsque l'équation d'évolution de Schrödinger (II.35) est séparable en $\vec{r}$ et $\vec{t}$, chacune de ses solutions correspond à une énergie bien déterminée, qui reste constante au cours du temps ; ce sont des solutions *stationnaires* vérifiant l'équation

$$\hat{H}\Phi_n(\vec{r}) = E_n \Phi_n(\vec{r}) \tag{II.41}$$

qui correspond à un "état stationnaire" caractérisé par une densité de probabilité $\rho_n(\vec{r})$ et une densité de courant de probabilité $\vec{j}_n(\vec{r})$ indépendants du temps t. Le reste de ce chapitre sera consacré à la discussion des solutions de cette équation dans le cas de problèmes simples à une dimension. Ceci nous permettra non seulement de nous familiariser sans difficulté avec la théorie quantique dans la représentation $\vec{r}$, mais également de la voir appliquée à des problèmes physiques concrets. Pour des systèmes non liés, nous trouverons un continuum de valeurs pour E_n tandis que, pour des systèmes liés, les valeurs E_n seront discrètes, comme le montre la figure II.2.

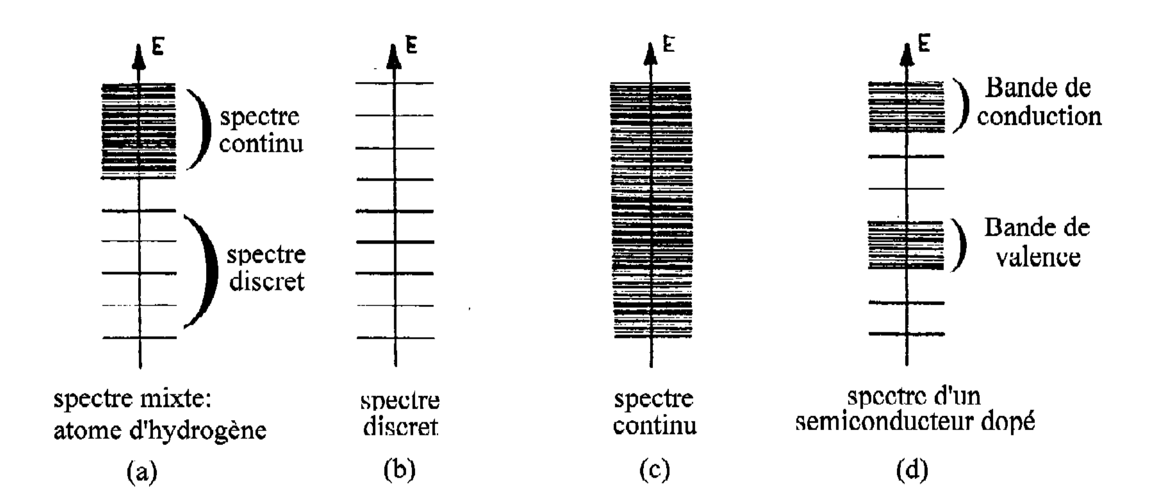


Figure II.2 : *Spectres d'énergie : (a) spectre d'un atome ; (b) spectre complètement discret ; (c) spectre complètement continu ; (d) spectre d'un cristal avec des bandes continues et des niveaux discrets.*

II.3.2 Quantification de l'énergie

Pour simplifier, nous considérons le mouvement à une dimension. Les solutions stationnaires doivent alors satisfaire à l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\Phi_n(x) = E_n\Phi_n(x) \tag{II.42}$$

où la forme du potentiel attractif et l'énergie E_n de la particule dans le n^{e}état stationnaire sont montrées à la figure II.3. Nous discutons brièvement la forme de la fonction d'onde dans les trois régions I, II et III.

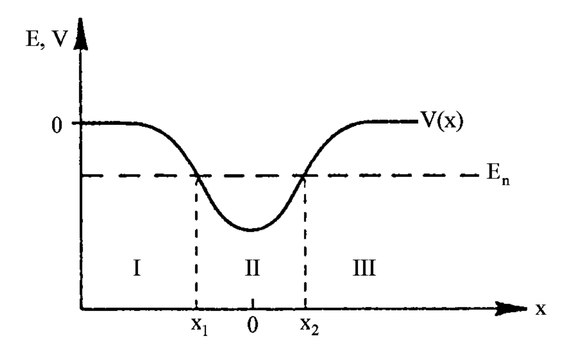


Figure II.3 : *Forme du potentiel $V(x)$ pour une valeur E_n de l'énergie totale, nous constatons qu'il y a trois régions distinctes de l'espace x : (I) $\rightarrow x < x_1$ où $E_n < V(x)$; (II) $\rightarrow x_1 < x < x_2$ où $E_n > V(x)$; (III) $\rightarrow x > x_2$ où $E_n < V(x)$.*

Nous remarquons que, dans les régions I et III, on a : $E_n < V(x)$ et l'équation (II.42) s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Phi_n(x) &= \frac{2m}{\hbar^2}\Big[V(x) - E_n\Big]\Phi_n(x) \\ &= +\, c_n^2\Phi_n(x) \end{aligned} \tag{II.43}$$

Comme la dérivée seconde de $\Phi_n(x)$ est positive, son comportement (sa concavité) doit correspondre à des exponentielles de la forme :

$$\Phi_n(x) = A\ e^{+c_n x} + B\ e^{-c_n x} \quad (\text{ comme indiqué à la figure II.4}) \tag{II.44}$$

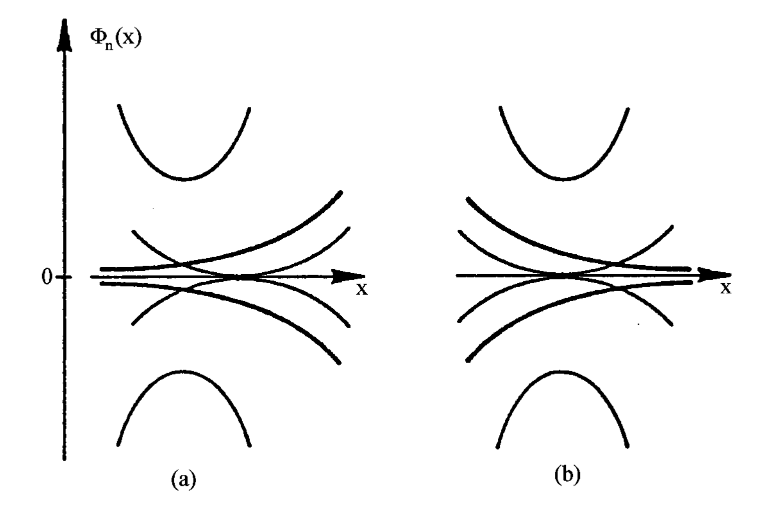


Figure II.4 : *Comportement de $\Phi_n(x)$: (a) dans la région I et (b) dans la région III.*

Si la particule est liée par le potentiel $V(x)$, $\Phi_n(x)$ doit s'annuler en $x \to \pm\infty$ et seules les solutions asymptotiques

$$\Phi_n(x) = A\ e^{c_n x} \quad ; \quad B = 0 \text{ pour } x < x_1 \tag{II.45}$$

$$\text{et} \quad \Phi_n(x) = B\ e^{-c_n x} \quad ; \quad A = 0 \text{ pour } x > x_2 \tag{II.46}$$

sont acceptables.
Dans la région II, on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2\Phi_n(x)}{\partial x} &= \frac{2m}{\hbar^2}\Big[V(x) - E_n\Big]\Phi_n(x) \\ &= -c_n^2\Phi_n(x) \end{aligned} \tag{II.47}$$

d'où la dérivée seconde de $\Phi_n(x)$ est négative. Ceci correspond aux formes indiquées à la figure II.5 et à des solutions du type

$$\Phi_n(x) = D\sin(c_n x) + E\cos(c_n x) \tag{II.48}$$

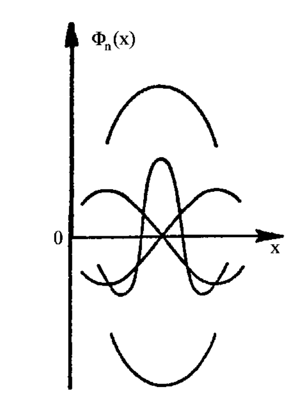


Figure II.5 : *Comportement de $\Phi_n(x)$ dans la région II.*

Si nous voulons maintenant construire une fonction $\Phi_n(x)$ (pour une valeur E_n déterminée) qui décrit la situation physique dans l'espace entier, nous savons qu'aussi bien $\Phi_n(x)$ que $\frac{\partial \Phi_n(x)}{\partial x}$ doivent être continues [15] en $x = x_1$ et $x = x_2$. Ainsi, la figure II.6 montre les solutions acceptables, c'est-à-dire celles qui satisfont aux conditions aux limites physiques pour deux énergies propres $E_m > E_n$.

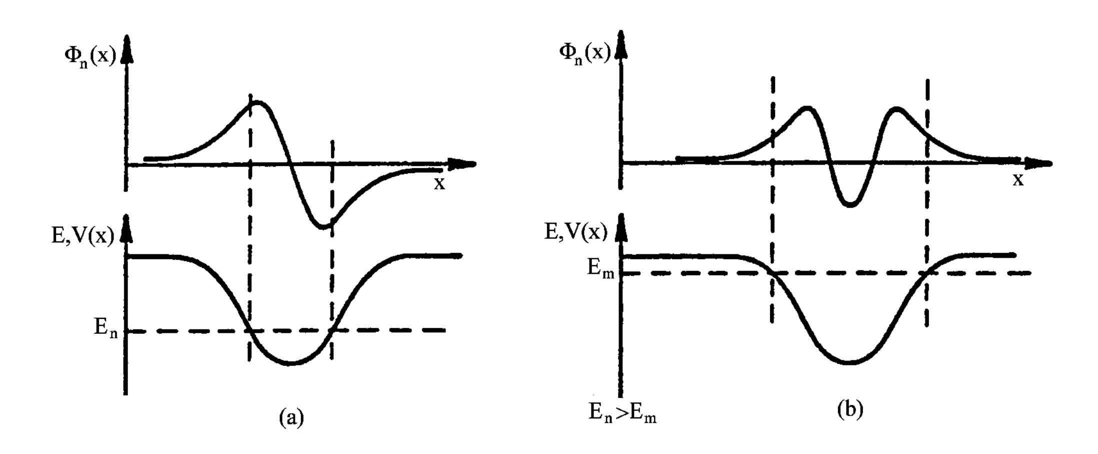


Figure II.6 : *Solutions stationnaires qui correspondent à la situation physique de la particule dans l'intervalle $0 < x < \infty$: (a) Solution associée à la valeur propre E_n ; (b) Solution d'un état excité $E_m > E_n$.*

[15]Ceci est d'ailleurs une propriété des équations différentielles pour des $V(x)$ non singuliers.

Nous venons de discuter les solutions stationnaires associées à une particule liée pour laquelle les valeurs E_n sont des *valeurs discrètes*. Si l'énergie totale E est supérieure à $V(x)$, la particule n'est plus liée par le potentiel V(x) et toutes les valeurs de E sont acceptables et le spectre des valeurs E_n est alors *continu*. C'est le cas du problème de collision d'une particule par une autre ou, en toute généralité, la diffusion d'une particule par un potentiel.
Nous allons maintenant aborder l'étude de quelques problèmes simples à une dimension, qui admettent une solution exacte et sont également d'une importance capitale pour l'explication de certains phénomènes physiques en état solide et en physique nucléaire. La fig. II.7 montre quelques exemples de potentiels typiques rencontrés.

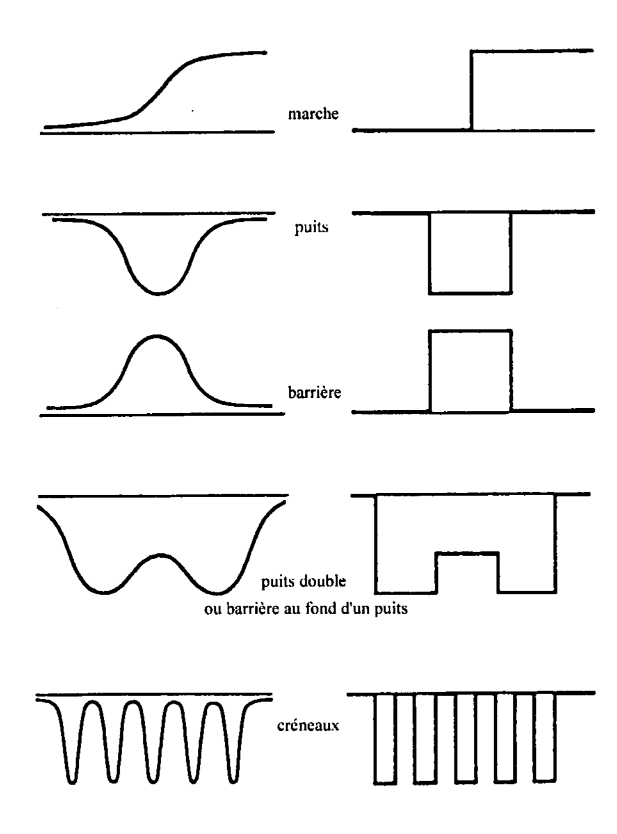


Figure II.7 : *Potentiels typiques et leurs modèles en "paliers".*

II.4 Le potentiel en marche d'escalier

Considérons le mouvement d'une particule dans un potentiel $V(x)$ illustré par la figure II.8.

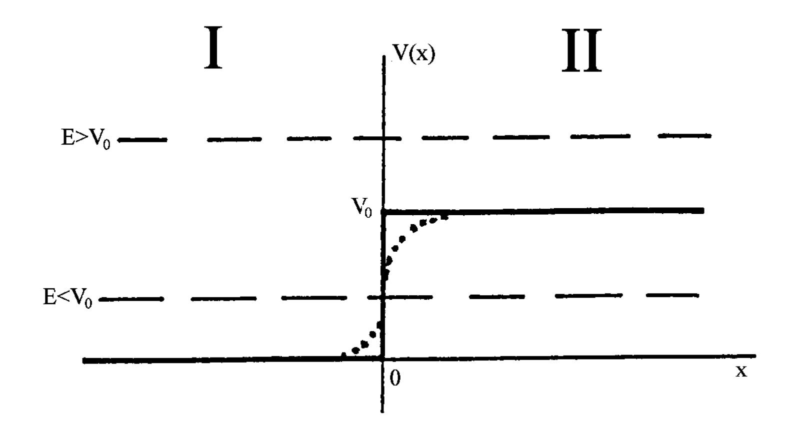


Figure II.8 : *Le potentiel en marche d'escalier.*

Comme la force exercée sur la particule est donnée par $F(x) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}$, la particule est donc libre, sauf lorsqu'elle approche la "marche" de potentiel, où elle est soumise à une force dirigée vers la gauche. Le potentiel vaut alors :

$$V = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ V_0 & \text{si } x > 0 \end{cases} \tag{II.49}$$

Ce potentiel idéalisé peut être appliqué aux jonctions $n-p$ semiconductrices et structures en couches. Il permet d'expliquer le coefficient de réflexion dans l'effet photoélectrique et thermoionique[16]. Deux cas se présentent à nous, comme indiqué par les traits interrompus à la figure II.8 :
1°) $E > V(x)$
Dans la région I ($x < 0$), la particule n'est soumise à aucun potentiel, d'où son énergie est uniquement du type "énergie cinétique" et l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}\Phi_I(x) = E\Phi_I(x)$$

c'est-à-dire

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Phi_I(x) = -k_1^2\Phi_I(x) \tag{II.50}$$

avec

$$k_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E \tag{II.51}$$

[16]Voir aussi le cours de Mécanique statistique.

et dont la solution générale est donnée par l'expression suivante :

$$\Phi_I(x) = A\ e^{ik_1x} + B\ e^{-ik_1x} \tag{II.52}$$

De la même manière, nous pouvons écrire dans la région II ($x > 0$) :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Phi_{II}(x) = -k_2^2\Phi_{II}(x) \tag{II.53}$$

avec

$$k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0) \tag{II.54}$$

Il en résulte :

$$\Phi_{II}(x) = C\ e^{ik_2x} + D\ e^{-ik_2x} \tag{II.55}$$

Jusqu'à présent, nous n'avons pas encore précisé la direction de propagation de la particule incidente. Or nous savons que chaque niveau d'énergie d'une particule libre est doublement dégénéré. Ces deux états correspondent physiquement aux deux directions de propagation de la particule. Nous supposerons que la particule se meut de la gauche vers la droite. Dans ce cas, le coefficient A représente l'*amplitude* de l'onde associée à la particule *incidente* (d'impulsion $p_x = \hbar k_1$) ; B est l'amplitude de l'*onde réfléchie* par la barrière en $x = 0$ (d'impulsion $p_x = -\hbar k_1$) ; et C l'amplitude de l'*onde transmise* dans la région II. Notre convention impose $D = 0$. En effet, la situation physique exige qu'il n'existe pas de flux de particules venant de droite (c.-à-d. pas d'onde incidente venant de droite et ayant une impulsion $p_x = -\hbar k_2$).Bien entendu, en pratique c'est le flux incident qui est connu, c'est-à-dire la quantité A. $\Phi_I(x)$ et $\Phi_{II}(x)$ constituent alors des solutions physiques du problème si elles satisfont aux différents critères de la mécanique quantique, c.-à-d. :

- Elles doivent être à "carré intégrable". Or, nous avons vu comment une onde plane (qui en réalité doit être un paquet d'ondes) peut être normalisée. Comme nous sommes surtout intéressés par les amplitudes relatives des ondes transmises et réfléchies par rapport à l'amplitude de l'onde incidente, la norme n'intervient pas directement.
- Les fonctions $\Phi_I(X)$ et $\Phi_{II}(x)$, ainsi que leurs dérivées, doivent être continues [17] en $x = 0$, c'est-à-dire :

$$\Phi_I(0) = \Phi_{II}(0) \tag{II.56}$$

et

$$\left.\frac{\partial\Phi_I(0)}{\partial x}\right|_{x=0} = \left.\frac{\partial\Phi_{II}(0)}{\partial x}\right|_{x=0} \tag{II.57}$$

[17] A cause de la continuité des grandeurs physiques : densité de probabilité $\rho(x)dx = |\Phi(x)|^2dx$ et courant de probabilité $j(x)dx = \frac{\hbar}{2mi}\Big[\Phi^*(x)\frac{\partial}{\partial x}\Phi(x) - (\frac{\partial}{\partial x}\Phi^*(x))\Phi(x)\Big]dx$

De la première condition, on obtient

$$A + B = C \tag{II.58}$$

tandis que la seconde fournit la relation

$$(A - B)k_1 = C\ k_2 \tag{II.59}$$

En résolvant ces équations, nous trouvons

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \tag{II.60}$$

$$\frac{C}{A} = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \tag{II.61}$$

La densité de probabilité dans les régions I et II vaut donc respectivement

$$\frac{\rho_I}{\rho_{\text{inc.}}} = \frac{|\Phi_I|^2}{|A|^2} = 1 + \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^2 + 2\left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)\cos 2k_1 x \tag{II.62}$$

et

$$\frac{\rho_{II}}{\rho_{\text{inc.}}} = \frac{4k_1^2}{(k_1 + k_2)^2} \tag{II.63}$$

où $\rho_{\text{inc.}} = |A|^2$ est la probabilité associée à l'onde incidente. De même, la densité de courant de probabilité s'écrit :

$$j_{\text{inc.}} = \frac{\hbar k_1}{m}|A|^2 \quad , \tag{II.64}$$

$$j_{\text{réfl.}} = -\frac{\hbar k_1}{m}|B|^2 \quad , \tag{II.65}$$

et

$$j_{\text{trans.}} = \frac{\hbar k_2}{m}|C|^2 \tag{II.66}$$

En conclusion,

1. lorsque $E > V_0$, on peut associer à la particule un spectre continu (tout comme dans le cas classique). Néanmoins, contrairement au cas classique, *il y a une probabilité finie de trouver une onde réfléchie* ($|B|^2 \neq 0$) dans le cas quantique.
   Comme $k_2 < k_1$ ($\lambda_2 > \lambda_1$), l'amplitude de l'onde réfléchie (cf. II.60) est plus petite que celle de l'onde incidente $B < A$; par contre, l'amplitude de l'onde transmise (cf.II.61) sera supérieure à celle de l'onde incidente $C > A$ comme l'indique la figure II.9.

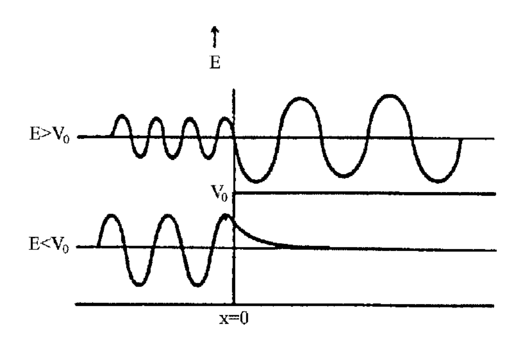


Figure II.9 : *Onde incidente et onde transmise dans le cas d'une marche de potentiel : l'amplitude de l'onde est plus grande dans la région où la vitesse de la particule est plus petite. La longueur d'onde de la particule est plus petite dans la région où son énergie cinétique est la plus élevée.*

Finalement, nous définissons le coefficient de transmission par le rapport

$$\tau = \left|\frac{j_{\text{tr}}}{j_{\text{inc.}}}\right| = \frac{k_2}{k_1}\left|\frac{C}{A}\right|^2 = \frac{4k_1k_2}{(k_1+k_2)^2} \tag{II.67}$$

et le coefficient de réflexion

$$\mathcal{R} = \left|\frac{j_{\text{réfl.}}}{j_{\text{inc.}}}\right| = \frac{k_1}{k_2}\left|\frac{B}{A}\right|^2 = \left(\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}\right)^2 \tag{II.68}$$

où nous avons bien entendu

$$\tau + \mathcal{R} = 1 \tag{II.69}$$

relation qui exprime la conservation de la probabilité de présence.
La figure II.10 résume schématiquement le processus de diffusion d'une particule par une marche de potentiel, dans la représentation des coordonnées et dans la représentation des impulsions.

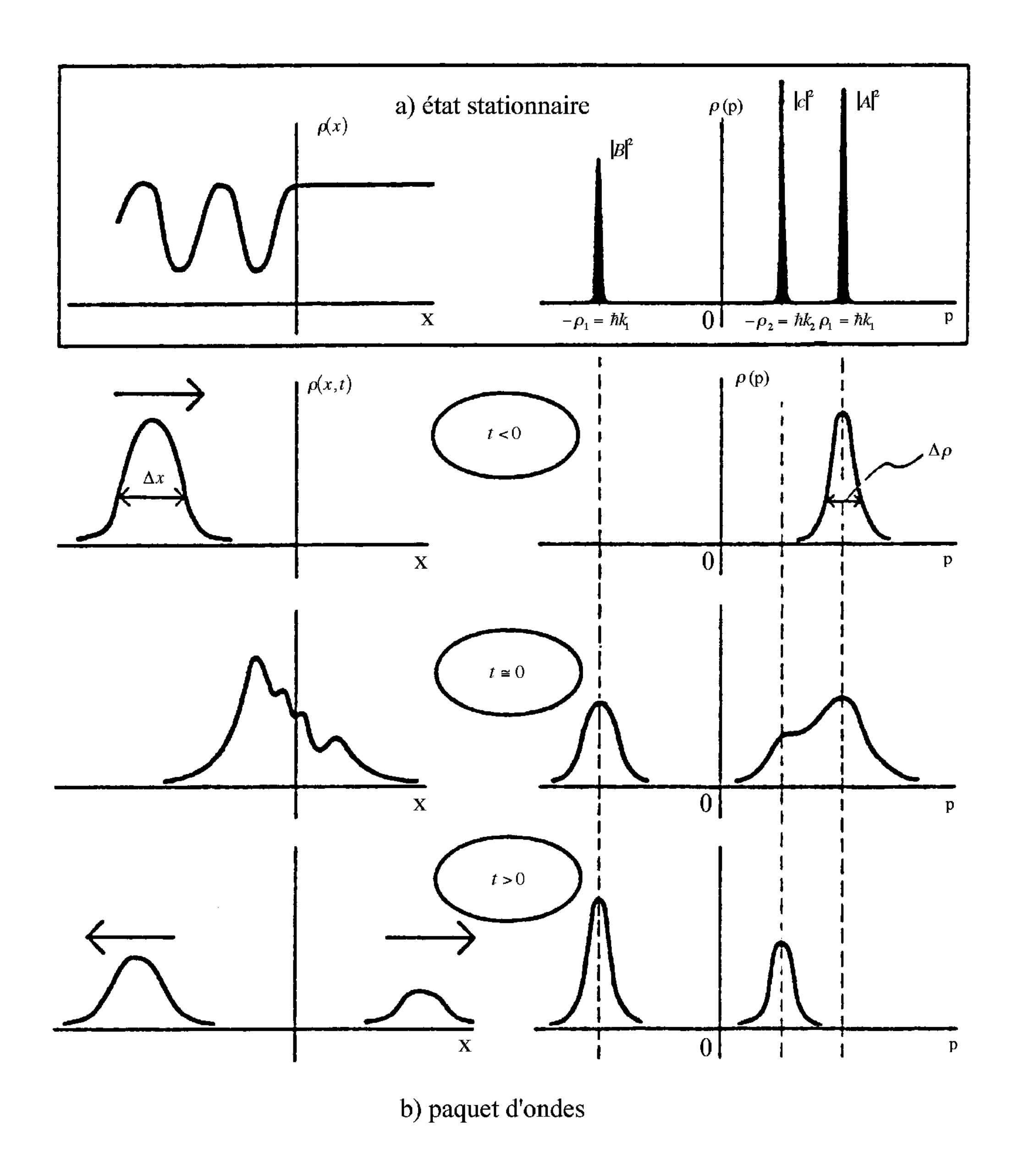


Figure II.10 : *Diffusion d'une particule par une marche de potentiel lorsque* $E > V_0$ *: (a) Solution stationnaire ; (b) Evolution temporelle du paquet d'onde.*

2. $E < V_0$

Dans ce cas, la solution (II.52) est encore valable pour la région I. Par contre, un traitement classique conduirait maintenant à une réflexion totale du faisceau au point $x = \infty$. Par contre, quantiquement, il existe une probabilité non nulle de trouver la particule dans la région II. En effet, cette fois nous pouvons toujours écrire le vecteur d'onde

$$\pm \frac{\left[2m(E-V_0)\right]^{\frac{1}{2}}}{\hbar} = \pm iK_2 \quad \text{où} \quad K_2 = \frac{\left[2m(V_0-E)\right]^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \tag{II.70}$$

et l'équation (II.55) devient

$$\Phi_{II}(x) = C\ e^{-K_2 x} + D\ e^{+K_2 x} \tag{II.71}$$

où, ici, la solution en $e^{+K_2 x}$ doit être éliminée car la fonction d'onde $\phi_{II}(x)$ doit être à carré intégrable.
Après application des conditions aux limites (II.56 et II.57), nous obtenons alors :

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1 - iK_2}{(k_1 + iK_2)} \tag{II.72}$$

$$\frac{C}{A} = \frac{2k_1}{k_1 + iK_2} \tag{II.73}$$

Il en résulte une probabilité de présence

$$\rho_{II} = |C|^2\ e^{-2K_2 x} \tag{II.74}$$

qui décroît exponentiellement avec x et qui est caractérisée par une profondeur de pénétration $(2K_2)^{-1}$ dans la région II. Notons que ce phénomène physique est classiquement interdit.
Par ailleurs, nous vérifions facilement que

$$\mathcal{R} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = 1 \quad \text{et} \quad \tau = 0 \tag{II.75}$$

en accord avec le traitement classique. La décroissance de ρ_{II} est due à la réflexion continue de l'onde sur la marche en $x = 0$ jusqu'au moment où l'énergie incidente est complètement restituée à la région I.
La figure II.11 montre le coefficient de réflexion R en fonction de l'énergie E de la particule.

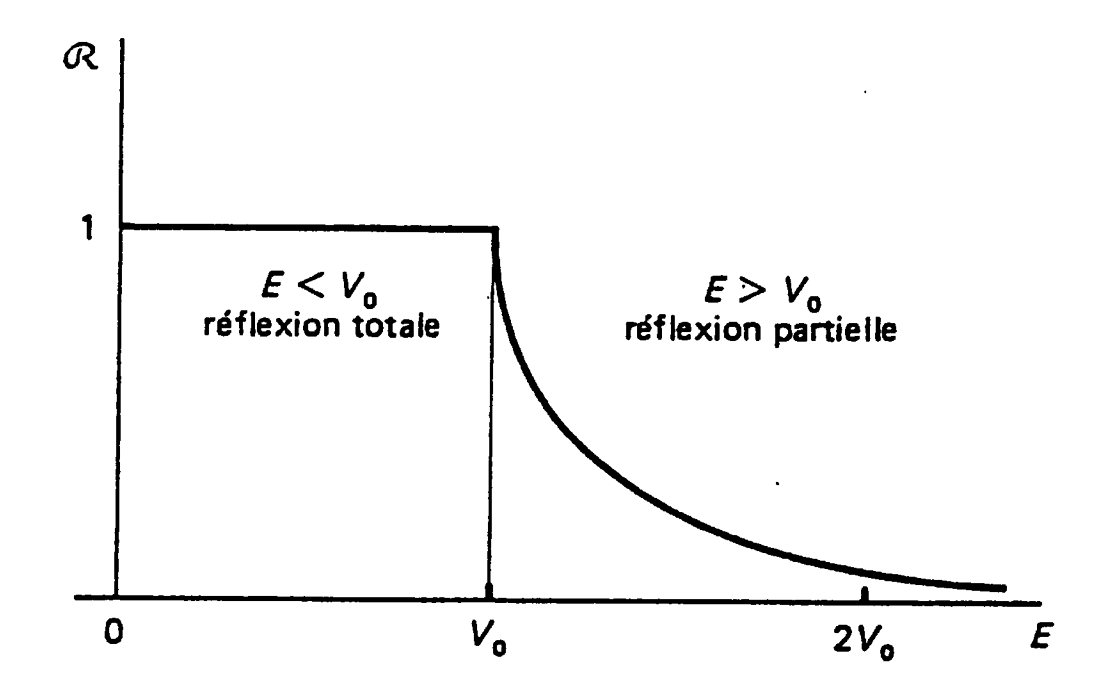


Figure II.11 : *Coefficient de réflexion R en fonction de l'énergie E du corpuscule incident, pour une marche de hauteur* V_0.

Finalement, la figure II.12 représente le comportement de la particule dans le domaine $0 < E < V_0$. Nous constatons qu'en plus des pics symétriques en $k = \pm k_1$, la fonction d'onde $\Phi_{II}(x) \sim e^{-K_2 x}$ fournit une densité de probabilité "lorentzienne"[18]

$$|\Phi_{II}(k,0)|^2 dk = \frac{|c|^2}{k^2 + K_2^2} dk \qquad \text{(II.76)}$$

dans l'espace des impulsions $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

[18]provenant de la transformée de Fourier de $\Phi_{II}(x)$:

$$c\int_0^\infty e^{-ikx} e^{-K_2 x} dx.$$

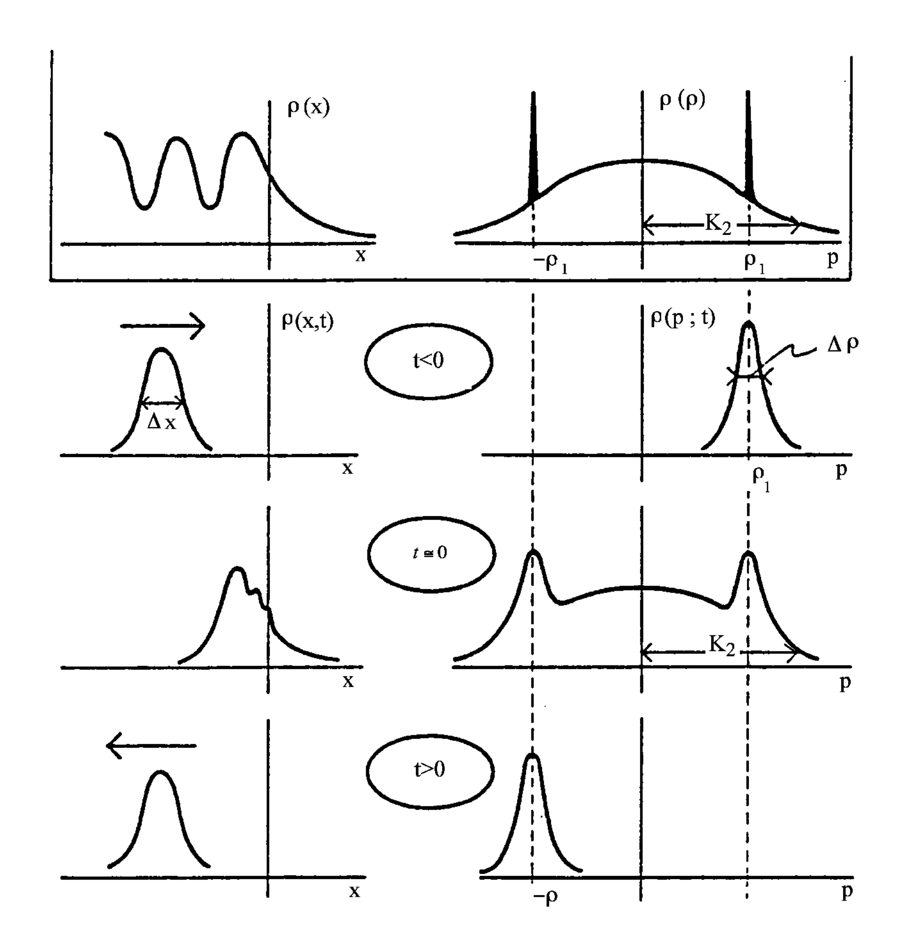


Figure II.12 : *Comportement de la particule pour* $0 < E < V_0$ *: (a) Solution stationnaire ; (b) Evolution temporelle du paquet d'ondes associé.*

II.5 La barrière de potentiel finie : *l'effet tunnel*

Considérons maintenant une barrière finie de hauteur V_0 et de largeur $2a$ (cf. fig. II.13).

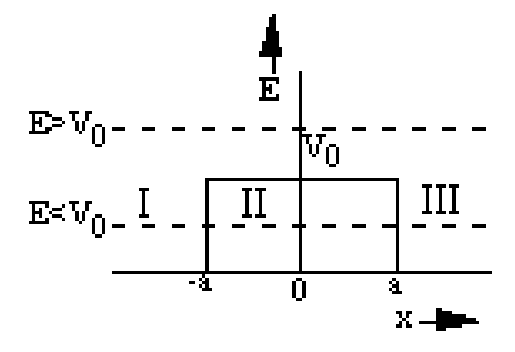


Figure II.13 : *Barrière de potentiel finie de hauteur* V_0 *et de largeur* $2a$*.*

Cette fois, les solutions sont identiques dans les régions I et III.
En adoptant la même procédure qu'au paragraphe précédent, nous obtenons dans le cas $E > V_0$

$$\Phi_I(x) = A\ e^{ik_1x} + B\ e^{-ik_1x} \tag{II.77}$$
$$\Phi_{II}(x) = C\ e^{ik_2x} + D\ e^{-ik_2x} \tag{II.78}$$
$$et \quad \Phi_{III}(x) = F\ e^{ik_1x} \tag{II.79}$$

où

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tag{II.80}$$

et

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \tag{II.81}$$

En tenant compte des conditions aux limites, on obtient pour les coefficients de transmission et de réflexion respectivement :

$$\tau = \left|\frac{F}{A}\right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(E-V_0)}\ \sin^2(2k_2a)} \tag{II.82}$$

et

$$\mathcal{R} = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \frac{1}{1 + \frac{4E(E-V_0)}{V_0^2 \sin^2(2k_2a)}} \tag{II.83}$$

Ce sont des fonctions oscillantes, dans le domaine $E > V_0$ (comme indiqué à la figure II.14).

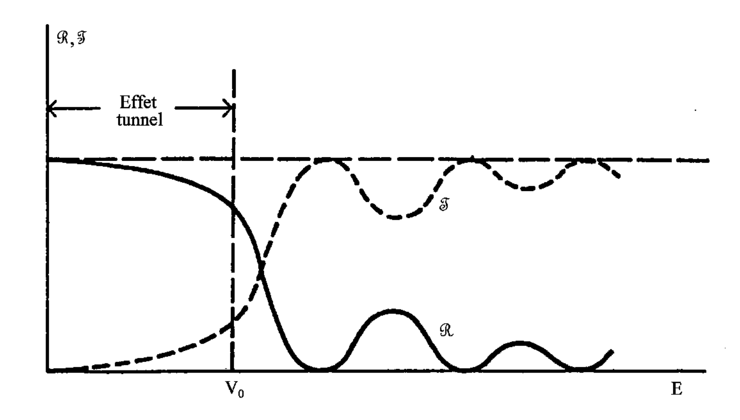


Figure II.14 : *Coefficients de transmission τ (trait pointillé) et de réflexion $\mathcal{R}$ (trait continu) en fonction de l'énergie E de la particule.*

Nous constatons que $\tau = 1$ chaque fois que $2k_2a = n\pi$ où n est un nombre entier. Ce phénomène est analogue à celui qui se produit en optique lors de la transmission à travers un film mince non réfléchissant[19]. La figure II.15 représente la densité de probabilité dans les trois régions.

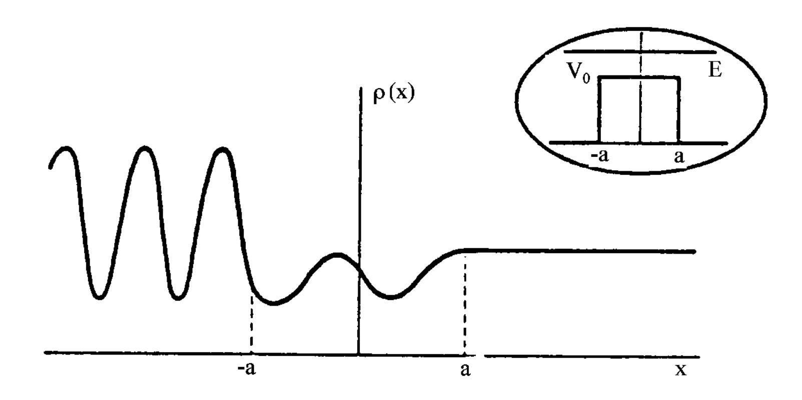


Figure II.15 : *Densité de probabilité dans le cas d'une barrière de potentiel finie de hauteur V_0 et pour $E > V_0$.*

Dans le cas $E < V_0$, nous savons qu'il n'y a pas de transmission possible dans le cas classique.
Par contre, quantiquement, tout comme dans le cas de la marche de potentiel, la solution dans la région II s'écrit maintenant

$$\Phi_{II}(x) = C\ e^{-K_2 x} \quad \text{avec} \quad K_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \tag{II.84}$$

et le coefficient de transmission devient

$$\tau = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0-E)} \sinh^2(2K_2 a)} \tag{II.85}$$

tandis que la densité de probabilité présente une décroissance (cf. Fig. II.16) et non plus des oscillations.

[19]Interféromètre Fabry-Perot : M.Born & E.Wolf, "Principles of Optics", 3rd ed., Pergamon, New York, 1965, chapter 7.

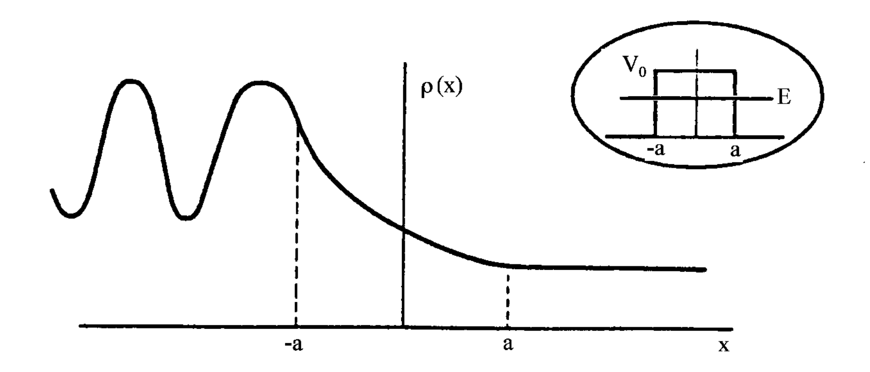


Figure II.16 : *Densité de probabilité associée à une particule d'énergie $E < V_0$ et traversant une barrière finie de hauteur V_0.*

Dans la limite $E \sim V_0, \sinh(2K_2 a) \to 2K_2 a$ et le coefficient de transmission devient

$$\tau = \frac{1}{1 + \frac{V_0}{4E(V_0 - E)} \frac{8m(V_0 - E)a^2}{\hbar^2}} = \frac{1}{1 + (k_1 a)^2} \tag{II.86}$$

Remarquons que, dans la limite $E \sim V_0$, le même résultat est obtenu à partir de l'expression (II.82).
La figure II.17 montre la diffusion d'un paquet d'ondes par une barrière pour différentes valeurs de son énergie E.

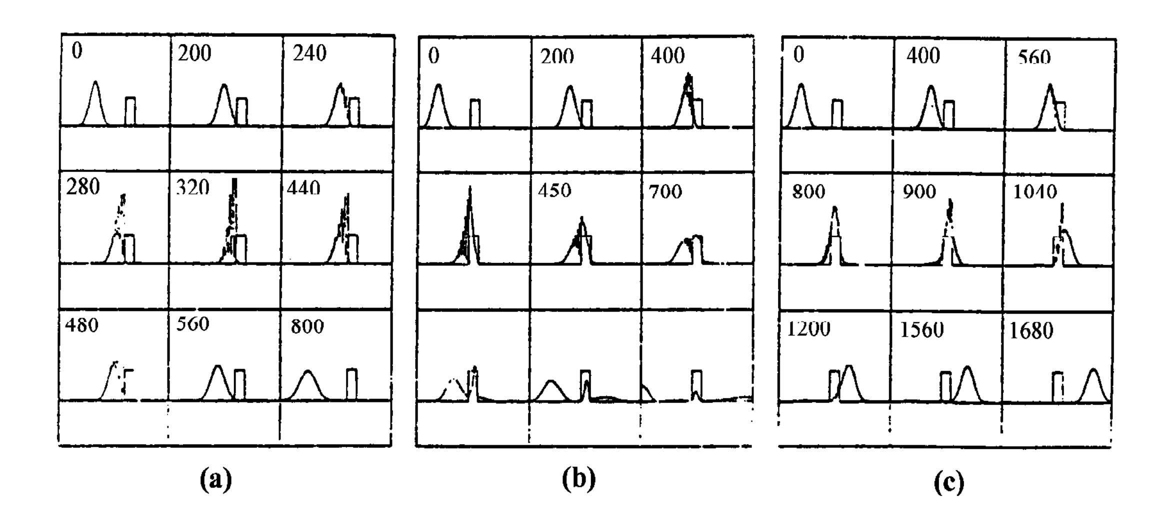


Figure II.17 : *Diffusion d'un paquet d'ondes par une barrière de largeur donnée : (a) si $E = V_0/2$; (b) si $E = V_0$ et (c) si $E = 2V_0$. Les nombres à l'extrême gauche des cadres représentent le temps d'évolution en unités arbitraires.*

Contrairement au traitement classique, $\tau = 0$ ($E < V_0$), la théorie quantique montre donc qu'il y a une probabilité finie pour que la particule puisse traverser la barrière $\tau \neq 0$. Ce phénomène quantique a reçu le nom de "*Effet tunnel*". Dans la plupart des situations physiques nous pouvons admettre que : $K_2 a >> 1$ et la relation (II.85) se réduit à l'expression asymptotique :

$$\tau = \tau_0 \, e^{-4K_2 a} \tag{II.87}$$

On rencontre le phénomène "Effet tunnel" dans un très grand nombre de domaines de la physique. Ainsi, lorsque sous condition de réflexion totale d'un faisceau de lumière par un prisme (cf. fig. II.18, prisme de gauche), on approche un autre prisme de manière à produire une lame d'air suffisamment mince, un faible rayon transmis est observé.

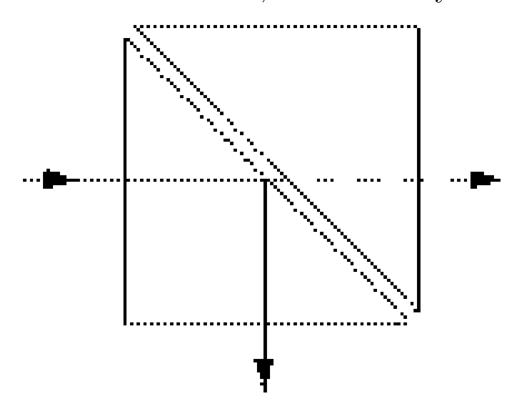


Figure II.18 : *Effet tunnel en optique : pénétration du rayon lumineux (en traits interrompus) à travers la lame d'air mince.*

Un autre exemple d'effet tunnel est rencontré lors de la propagation d'ondes électromagnétiques dans des guides d'onde[20].
En état solide[21], l'effet tunnel est mis en évidence en appliquant une différence de potentiel entre deux conducteurs métalliques, supraconducteurs portant le nom de jonctions de Josephson (voir aussi J. Singh, Quantum Mechanics, John Wiley 1996) ou semiconducteurs séparés par une mince lame isolante, comme indiqué à la figure II.19. Le courant observé est dû aux électrons qui traversent la barrière produite par l'isolant d'épaisseur a.

[20]Voir p.ex. S.Ramo, J.R.Whinnerg & T.Van Duzer, "Fields and Wave in Communication Electronics" (Ed. J. Wiley, 1965), p.422.
[21]Voir par exemple C.B.Duke, "Tunneling in Solids : Solid State Physics Supplement 10" (Academic Press, 1969).

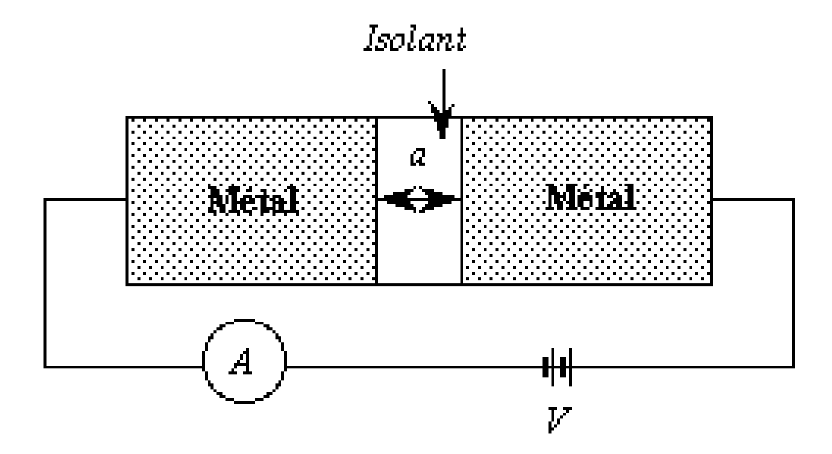


Figure II.19 : *Effet tunnel en "état solide".*

Ce n'est qu'en 1982 que G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel ont pu mettre en évidence le passage d'un courant électronique à travers une zone d'espace vide dans le dispositif indiqué à la figure II.20. Un courant électrique (dû à l'effet tunnel de la lame d'air) franchit l'espace vide.

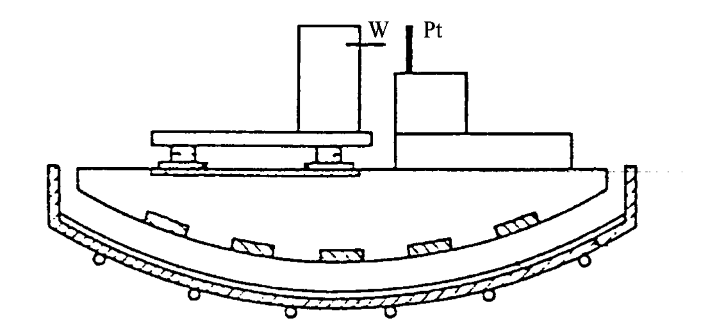


Figure II.20 : *Deux électrodes métalliques, une pointe de tungstène W et une plaque de platine Pt sont séparées par un espace vide. L'ensemble est isolé de toute vibration mécanique par lévitation magnétique.*

Ce courant transmis par la lame d'air est proportionnel au facteur de transmission τ. G. Binning *et al*[22] ont mesuré la résistance de cet espace en fonction de son épaisseur a pour une différence de potentiel constante (et égale à 60 MeV).

[22]G. Binning *et al*, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982). Ces chercheurs ont obtenu le prix Nobel pour leur découverte en 1986.

La figure II.21 montre clairement la dépendance exponentielle (voir II.87) de cette résistance et du “courant tunnel”.

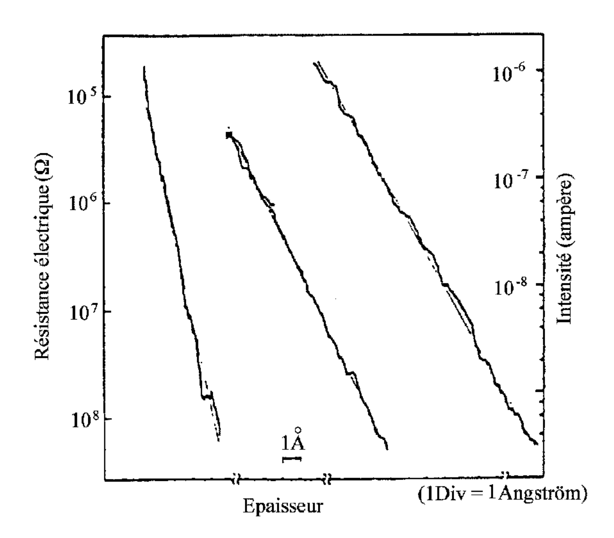


Figure II.21 : *Effet tunnel à travers le vide : mesure de la résistance (en ohms Ω) de l'espace vide en fonction de son épaisseur* $2a$ *et par un voltage constant et égal à 60 meV. Les 3 mesures correspondent à des traitements de surface différents.*

Cette découverte a donné lieu à un nouveau type de microscope capable de fournir des images de surfaces (de métaux ou semiconducteurs) avec une précision étonnante. Cet appareil qui a été baptisé “Microscope à effet tunnel”, trouve maintenant de nombreuses applications non seulement en état condensé mais également en chimie et en biologie. Un modèle très simple peut être développé dans le cas d'une barrière de potentiel schématisée par la fig. II.22.

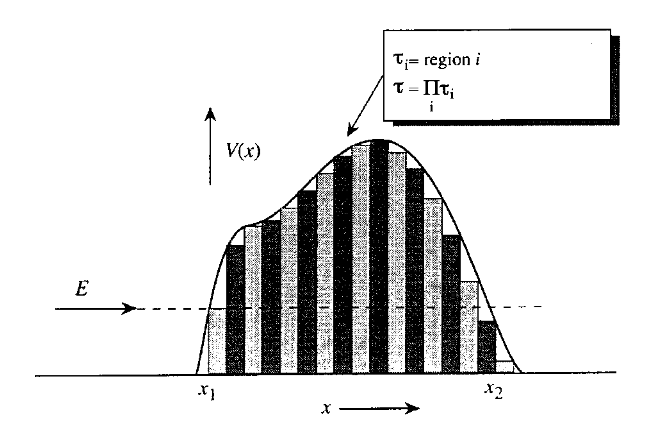


Figure II.22 : *Modèle d'une barrière de potentiel.*

En effet, nous pouvons alors exprimer le coefficient de transmission sous la forme du produit[23] :

$$\tau = \prod_i \tau_i \tag{II.88}$$

$$\text{avec} \quad \tau_i = c_i \, e^{-2K(x_i)\,\Delta x_i} \tag{II.89}$$

$$\text{ou encore} \quad \tau = C \, e^{-2\int_{x_1}^{x_2} K(x)\,dx} \tag{II.90}$$

Enfin, l'explication de la radioactivité alpha[24] est une des applications les plus frappantes de l'*effet tunnel.* Il s'agissait d'expliquer l'émission de particules α (noyaux d'hélium) par un noyau[25]. La fig. II.23 montre un modèle approché du puits de potentiel nucléaire sphérique auquel est soumise une particule α en interaction avec le reste du noyau. Le potentiel à grande distance $r > R$ est dû à la force "coulombienne répulsive" entre la charge $2e$ de la particule α et celle $(Z-2)e$ du reste du noyau (où Z est le nombre de protons du noyau), alors que, dans le domaine $r < R$, le forces nucléaires sont responsables du *potentiel attractif.*

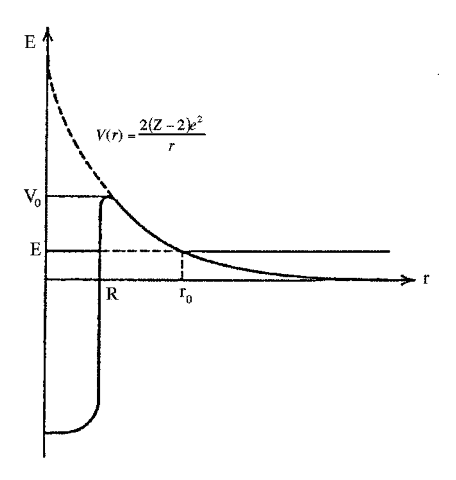


Figure II.23 : *Barrière coulombienne pour la radioactivité.*

La hauteur V_0 de la barrière nucléaire correspond au potentiel répulsif au bord du puits nucléaire[26]

$$V_0 \simeq \frac{2Ze^2}{R} = \frac{2Z}{A^{\frac{1}{3}}}\frac{e^2}{R_0} = 3\frac{Z}{A^{\frac{1}{3}}}\text{MeV} \tag{II.91}$$

[23] Voir par exemple l'article dans la revue La Recherche **17**, 1202 (1986).

[24] Voir par exemple L. Valentin "Physique subatomique", page 156, éditions Hermann (1986).

[25] C'est G. Gamov (Z.Physik 51, 204 (1928)) qui fut le premier à expliquer ce phénomène par l'effet tunnel de ces particules à travers la barrière nucléaire.

[26] Dans le cas des noyaux lourds $Z >> 2$ (1 Fermi$=\frac{\hbar c}{200}$ MeV).

où[27]

$$R \sim R_0 \, A^{\frac{1}{3}} \tag{II.92}$$

Ainsi, pour l'uranium ^{238}U ($A = 238; Z = 92$), on a $V_0 \simeq 30$ MeV. Or ce noyau est radioactif et émet des particules α d'énergie 4.3 MeV . Cette émission s'interprète par effet tunnel.
En effet, le coefficient de transmission (II.91) peut alors s'écrire :

$$\tau \sim 4\frac{E}{V_0}\left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-2\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}(r_0-R)} \tag{II.93}$$

Nous constatons que le coefficient de transmission est extrêmement sensible à la largeur de la barrière du potentiel qui, elle-même, dépend fortement de l'énergie E des particules α. Nous allons voir que ceci explique que la durée de vie de l'uranium est de l'ordre de 10^{10} années, alors que celle du plutonium ^{212}Po (E=8.9 MeV) vaut 3.10^{-7} sec. Cette sensibilité est parfaitement expliquée par la dépendance exponentielle du courant tunnel.
Si nous considérons que la barrière de potentiel varie lentement en fonction de r, la relation (II.90) nous conduit à l'expression

$$\tau \simeq c \, e^{\frac{-2}{\hbar} \, F(E)}$$

$$\text{avec} \quad F(E) = \int_R^{r_0} \left[2m \left(\frac{2(Z-2)}{r} e^2 - E \right) \right]^{1/2} dr \tag{II.94}$$

où r_0 est donné par la relation

$$E_0 = \frac{2(Z-2) \, e^2}{r_0} \tag{II.95}$$

Après intégration, on obtient finalement[28]

$$F(E) \simeq \pi(Z-2) \, e^2 \sqrt{\frac{2m}{E}} \tag{II.96}$$

c.-à-d. une loi en $E^{-1/2}$ qui porte le nom de "*loi de Gamov*" et qui est en parfait accord avec l'expérience comme le montre la figure II.24

[27] A : nombre de nucléons et $R_0 = 1,2$ Fermi $= 1,2 \; 10^{-15}$m $= 1,2 \; 10^{-5}$Å
[28] Voir par exemple R.W. Robinet, "Quantum Mechanics", Oxford Press (1997).

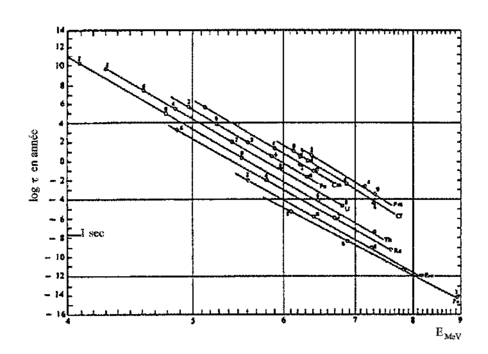


Figure II.24 : *Loi de Gamov-Condon-Gurney : le logarithme du temps de vie τ est proportionnel à $E^{-1/2}$ de la particule α émise pour les divers isotopes de chaque type de noyau (Z fixé).*

Ceci permet d'évaluer le temps de vie d'un noyau radioactif. En effet si la particule α rencontre la paroi du puit de potentiel avec une périodicité $\tau = \frac{2R}{v}$, le temps de vie τ_{vie} associé à l'émission de particules α vaut

$$\tau_{\text{vie}} = \frac{v}{2R\mathcal{T}} \tag{II.97}$$

Ainsi, dans le cas de l'uranium l'énergie cinétique de la particule α vaut E_α =4.3 MeV, dont la vitesse : $v = 2\ 10^9$ cm/sec et $\tau_{\text{vie}} \simeq 10^{10}$ années alors que dans le cas du plutonium $E_\alpha = 8.9$ MeV et $\tau_{\text{vie}} = 3\ 10^{-7}$ sec.

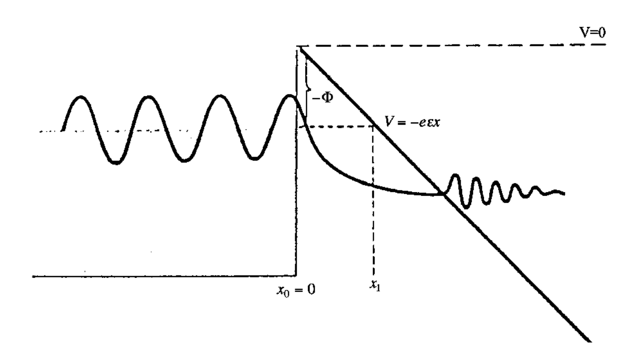


Figure II.25 : *Effet tunnel et émission froide.*

Nous remarquons que l'application du champ électrique d'intensité ε fournit un potentiel supplémentaire $-e\varepsilon x$, qui a pour effet de diminuer le potentiel d'extraction ϕ c'est-à-dire de faciliter l'émission des électrons de conduction du métal.
Dans ce cas, une mesure du courant transmis fournira le coefficient de transmission que nous pouvons écrire de manière approchée[29]

[29]Voir aussi Méthode W.K.B. (Exercices Série IV) et par ex. Sidney Borowitz, "Fundamentals of Quantum Mechanics" (Ed. Benjamin, 1967) chap.9.

$$\tau = e^{-\frac{2}{\hbar}F(E)} \tag{II.98}$$

$$\text{avec} \quad F(E) = \int_0^{x_1} [2m(\phi - E\ 2\varepsilon x)]1/2dx \tag{II.99}$$

où x_1 est déterminé par la condition

$$\left[2m(\phi - e\varepsilon x_1)\right]^{\frac{1}{2}} = 0 \tag{II.100}$$

c'est-à-dire $x_1 = \phi/e\varepsilon$.
En effectuant l'intégrale, nous obtenons finalement

$$\tau = e^{-\frac{2}{3m\hbar e\varepsilon}\ (2m\phi)^{\frac{3}{2}}} \tag{II.101}$$

Le courant transmis est donc très sensible (dépendance exponentielle) au potentiel d'extraction ϕ (caractéristique du métal) et à l'intensité du champ électrique appliqué ε.

II.6 Le puits quantique

Ce problème est extrêmement important en physique des semiconducteurs[30] pour l'étude des propriétés optiques et électriques des structures en couches minces de semiconducteurs (cf. Fig. II.26).

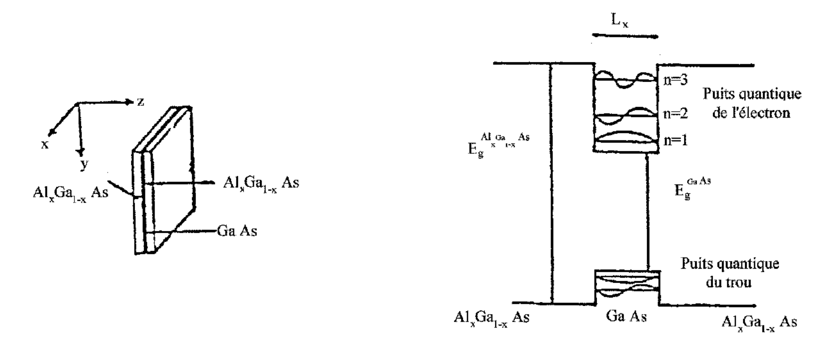


Figure II.26 : *Puits quantique formé par les semiconducteurs GaAs et $Al_xga_{1-x}As$ (x représente la concentration de l'élément Al).*

Nous constatons que ces structures révèlent des caractéristiques d'un puits de potentiel dans la direction perpendiculaire aux plans des couches. La figure II.27 montre un modèle à fond plat d'un tel potentiel pour lequel nous allons déterminer les états liés.

30

– Dingle, Wiegemann, Henry, Phys. Rev. Lett. 33, 827 (1974) ;
– Hononyak, Kolbas, Am. J. Phys. 52, 431 (1984).

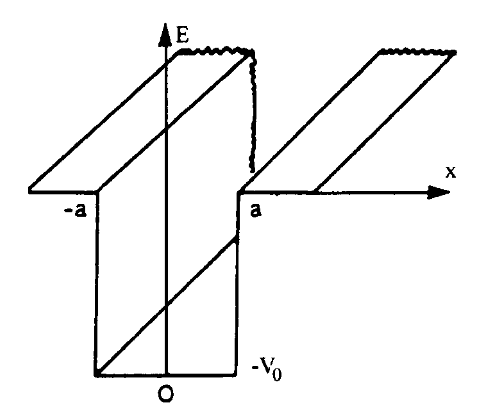


Figure II.27 : *Puits quantique fini de hauteur* V_0 *et de largeur* $2a$.

Nous avons choisi l'origine des énergies de façon que le potentiel à l'infini soit nul, ce qui est la convention usuelle.
Montrons brièvement comment le spectre discret d'énergie apparaît dans la situation $E < V_0$. Nous savons que les fonctions d'onde des états stationnaires sont des combinaisons linéaires de fonctions exponentielles d'argument réel ou imaginaire suivant que l'énergie est inférieure ou supérieure au potentiel.
On a donc

$$\Phi_I(x) = A\ e^{K_1 x} \quad \text{pour} \quad x < -a \tag{II.102}$$

avec

$$\hbar K_1 = \sqrt{2m(V_0 - E)} \tag{II.103}$$

$$\Phi_{II}(x) = C\ e^{ik_2 x} + D\ e^{-ik_2 x} \quad \text{pour} \quad -a < x < a \tag{II.104}$$

avec

$$\hbar k_2 = \sqrt{2mE} \tag{II.105}$$

et

$$\Phi_{III}(x) = F\ e^{-K_1 x} \quad \text{pour} \quad x > a \tag{II.106}$$

En imposant les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée en $x = -a$, on obtient

$$\frac{C}{D} = \frac{k_2 - iK_1}{k_2 + iK_1}\ e^{2ik_2 a} \tag{II.107}$$

De même, en $x = +a$, les conditions aux limites conduisent à :

$$\frac{C}{D} = \frac{k_2 + iK_1}{k_2 - iK_1}\, e^{-2ik_2a} \tag{II.108}$$

Le produit de (II.107) par (II.108) donne

$$\frac{C^2}{D^2} = 1$$

ou encore

$$C = \pm D \tag{II.109}$$

1. Pour $C = D$, les conditions aux limites imposent $A = F$.
   $\Phi_{II}(x)$ est alors de la forme

$$\Phi_{II}(x) = C_0 \cos(K_2 x) \tag{II.110}$$

   c'est-à-dire une solution stationnaire symétrique

$$\Phi_{II}(-x) = \Phi_{II}(x)$$

2. Pour $C = -D$, il faut que $A = -F$ et la solution stationnaire associée

$$\Phi_{II}(x) = C_0 \sin(K_2 x)$$

   est antisymétrique.
   Soit $\alpha = k_2 a$ et $\beta = K_1 a$. Les énergies permises sont alors obtenues dans le *cas symétrique* en posant $\frac{C}{D} = 1$ dans (II.107) ou (II.108). Il en résulte

$$\tan\alpha = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\beta}{\alpha}$$

   ou encore

$$\boxed{\alpha \tan\alpha = \beta} \tag{II.111}$$

   De la même manière, aux solutions antisymétriques, $\frac{C}{D} = -1$ correspond la relation

$$\boxed{\alpha \cot\alpha = -\beta} \tag{II.112}$$

   Par ailleurs, on a

$$\alpha^2 + \beta^2 = \frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} \tag{II.113}$$

Les solutions stationnaires sont donc déterminées par les conditions (II.111) et (II.113). La figure II.28 fournit une représentation graphique de ces solutions.

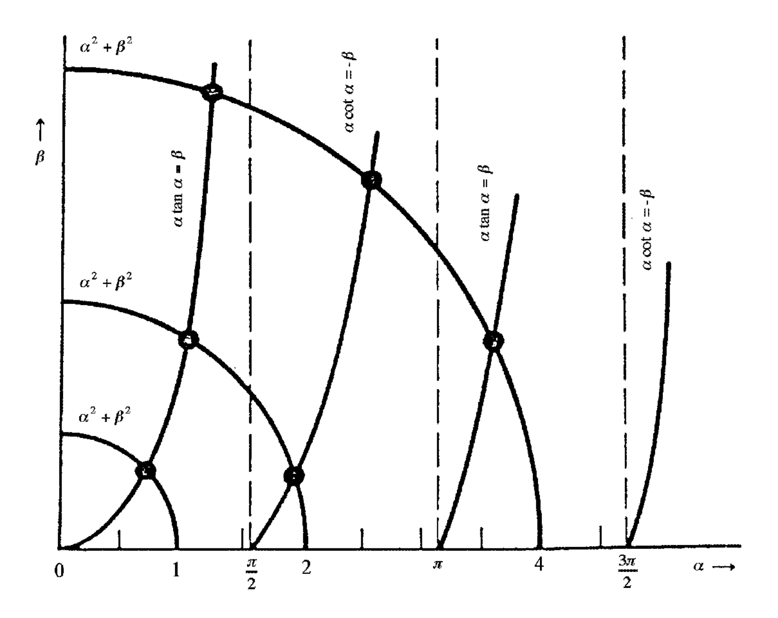


Figure II.28 : *Solution graphique du puits quantique. Notons que pour* $\alpha^2 + \beta^2 = 4$*, il existe une solution antisymétrique et deux solutions symétriques.*

Sur ce graphique, les valeurs de α et β sont données par les points d'intersection des courbes (II.111) et (II.113). Le nombre de solutions dépend du rayon R du cercle $R^2 = \alpha^2 + \beta^2$ qui est fonction de la masse m de la particule, de la profondeur V_0 du potentiel et de la largeur a de la barrière. La quantité aV_0 caractérise "l'état de liaison" de la particule, car plus cette quantité est grande, plus grand est le nombre d'états liés et la probabilité pour que la particule reste dans le puits quantique.
En particulier, si

$$r\frac{\pi}{2} < \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}} < (r+1)\frac{\pi}{2} \tag{II.114}$$

il existe $(r+1)$ états liés symétriques, et si

$$\left(r - \frac{1}{2}\right)\pi < \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}} < \left(r + \frac{1}{2}\right)\pi \tag{II.115}$$

il y a r états liés antisymétriques.
Remarquons qu'il y a toujours au moins un état lié symétrique.

La figure II.29 illustre les trois premiers états (deux états symétriques $n = 0, 2$ et un état antisymétrique $n = 1$).

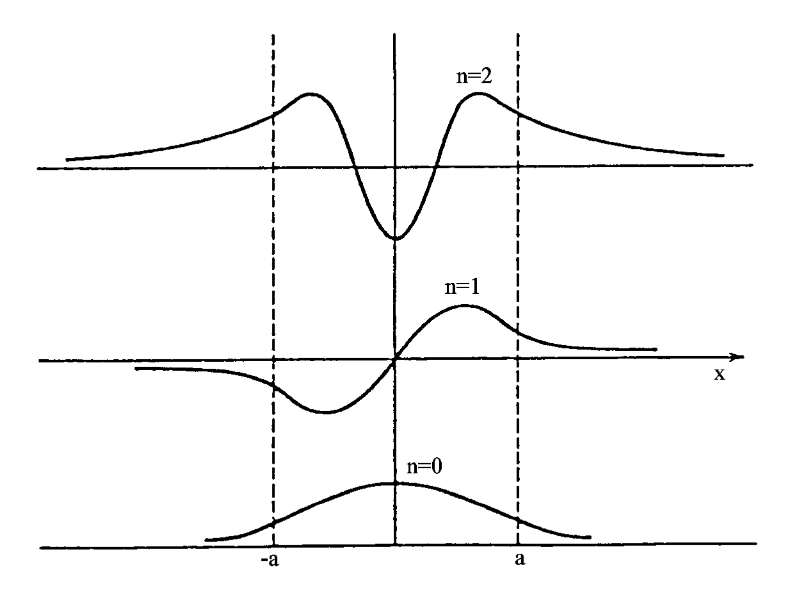


Figure II.29 : *Les trois premiers états d'une particule dans un puits quantique.*

Nous remarquons que la pénétration de la particule dans la barrière s'accroît lorsque son énergie E augmente. Dans le cas limite $V_0 \to \infty$, le rayon R du cercle tend vers l'infini et les points d'intersection avec les courbes sont les asymptotes. Nous avons alors pour les solutions symétriques

$$\alpha = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \cdots$$

et pour les solutions antisymétriques

$$\alpha = \pi, 2\pi, 3\pi$$

c'est-à-dire, en général, $\alpha : n\frac{\pi}{2}(n : 1, 2, 3, \ldots)$

$$\alpha^2 = \left(\frac{n\pi}{2}\right)^2 = (a)^2 \frac{2mE_n}{\hbar^2}$$

ou encore

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} \tag{II.116}$$

qui coïncide avec la solution obtenue[31] pour le puits quantique infiniment profond.

[31] Voir Exercices Série III.

II.7 Le potentiel périodique

Un électron de valence[32] qui se déplace dans un cristal est soumis à un potentiel périodique composé d'un grand nombre de puits quantiques disposés de manière périodique, comme indiqué à la figure II.30.

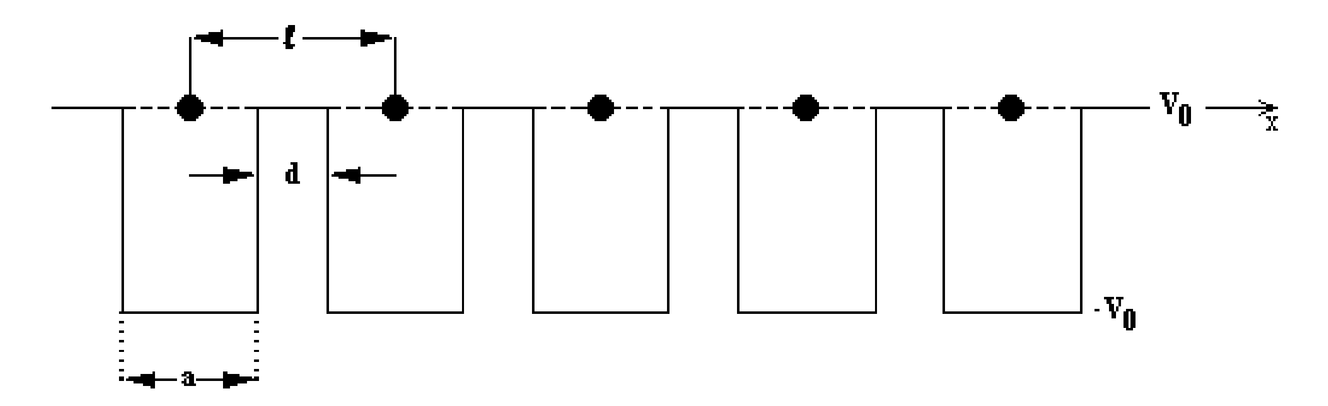


Figure II.30 : *Modèle d'un potentiel périodique.*

Si la périodicité du potentiel est ℓ, on a donc

$$V(x+\ell) = V(x) \tag{II.117}$$

c'est-à-dire, si l'on définit cette opération de translation par T_ℓ,

$$T_\ell V(x) = V(x+\ell)$$

Le hamiltonien (c.-à-.d. l'énergie du système) restant invariant au cours d'une telle opération de translation, cette opération est une constante du mouvement. Dans le chapitre suivant, nous montrerons que cette opération de symétrie impose la condition

$$\begin{aligned} T_\ell \Phi(x) &= \Phi(x+\ell) = \lambda \Phi(x) \\ \text{où} \quad \lambda &= e^{ik\ell} \end{aligned} \tag{II.118}$$

C'est Floquet et Bloch[33] qui ont montré les premiers qu'une particule soumise à un potentiel périodique[34] de période ℓ doit être décrite à l'aide d'une fonction d'onde qui est le produit d'une onde plane e^{ikx} par une fonction $u(x)$ possédant la périodicité (ℓ) du réseau :

$$\Phi(x) = e^{ikx} u(x) \tag{II.119}$$

[32]Voir cours d'état solide : ce potentiel est dû aux ions disposés aux noeuds du réseau cristallin.
[33]F. Bloch, Z. Physik 52, 555 (1928).
[34]indépendamment de sa forme. C'est d'ailleurs un résultat général de la théorie des groupes. Voir par ex. M. Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics" (Ed.McGraw-Hill, 1964), p.38.

où

$$u(x+\ell) = u(x) \tag{II.120}$$

Les conditions aux limites et la relation de périodicité (II.118) conduisent alors à une série de bandes d'énergie (valeurs de $E < V_0$) permises et interdites (cf. fig II.31). Le problème à une dimension est réservé comme exercice[35]. Il est d'une importance capitale pour l'explication des propriétés optiques et électriques d'un solide.

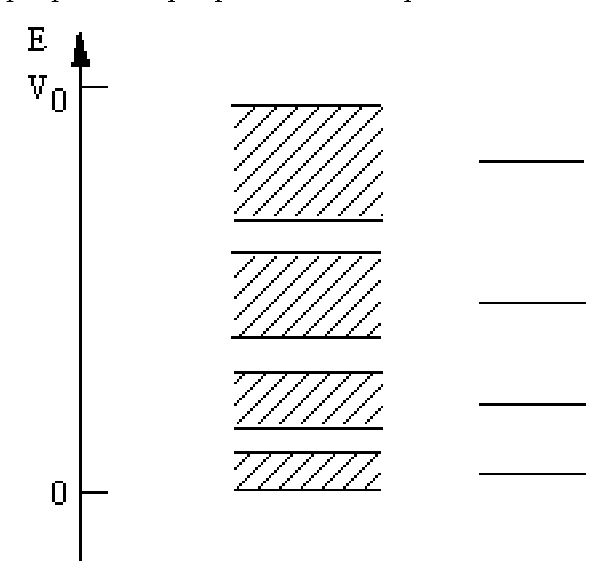


Figure II.31 : *Les bandes d'énergie permises (région hachurée).*

II.8 L'oscillateur harmonique

II.8.1 Introduction

L'oscillateur harmonique est un des problèmes les plus importants en physique quantique. Il trouve une application directe en physique nucléaire, moléculaire, en état solide et en optique. Il est un des modèles les plus utilisés pour décrire les excitations collectives[36] dans des systèmes à plusieurs particules telles qu'une collection de phonons (oscillations harmoniques d'ions) et photons (oscillateurs du champ électromagnétique).
Du fait de son importance, notamment en physique des lasers, nous allons en donner une étude quantique approfondie. Nous développerons successivement deux méthodes de résolution de ce problème : la *méthode polynômiale* développée par Sommerfeld[37] et la méthode plus élégante et plus efficace des "*opérateurs de création et d'annihilation*" due à Schrödinger et Dirac.

---

[35]Ce problème a été résolu pour la 1refois par R.L. Kronig et W.G. Penney (Proc. Roy. Soc. London) A 130, 499 (1931).

[36]Dans la théorie des systèmes de particules, on montrera en effet que, moyennant certaines approximations préalables, on peut être amené à définir des degrés de liberté de vibrations, à chacun desquels on associera un oscillateur harmonique linéaire.

[37]A. Sommerfeld, "Wave Mechanics" (Ed. Dutton, New York), 1929, p.11.

II.8.2 Méthode de résolution polynômiale

Considérons le mouvement d'une particule de masse m, astreinte à se déplacer uniquement sur une droite ox et soumise à une force de rappel harmonique correspondant à une énergie potentielle

$$V(x) = \frac{1}{2}\kappa x^2 \tag{II.121}$$

où κ est une constante réelle et positive. Classiquement, le mouvement de la particule est une oscillation de fréquence angulaire

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \tag{II.122}$$

de sorte que l'opérateur hamiltonien du système quantique s'écrit :

$$\widehat{H} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tag{II.123}$$

La figure II.32.a représente schématiquement la forme du potentiel harmonique à une dimension.

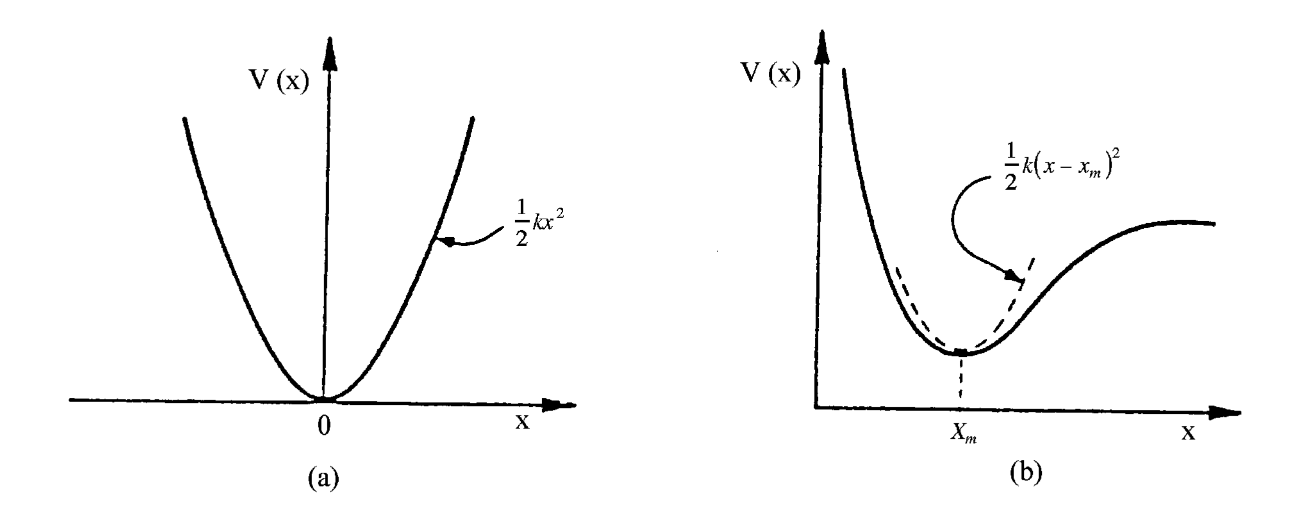


Figure II.32 : *(a) Potentiel d'un oscillateur harmonique à une dimension : x peut prendre des valeurs dans l'intervalle $-\infty < x < +\infty$. (b) Un potentiel quelconque possédant un minimum en $x = x_m$ peut être approché par un simple potentiel harmonique près de ce minimum.*

Nous constatons que pour $|x| \to \infty$, ce potentiel tend vers l'infini. L'oscillateur harmonique aura donc comme valeurs propres des valeurs discrètes. Bien que fictif, il fournit

un modèle très satisfaisant pour un système quantique constitué de deux particules près de leur position d'équilibre [38] caractérisé par une distance mutuelle x_m (voir le potentiel en traits pointillés de la figure 32.b.
Pour $x = x_m$, l'énergie potentielle est minimum si

$$\left.\frac{\partial V(x)}{\partial x}\right|_{x=x_m} = 0 \tag{II.124}$$

et

$$\left.\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2}\right|_{x=x_m} = \kappa > 0 \tag{II.125}$$

correspondant au développement en série de Taylor autour de $x = x_m$, c'est-à-dire :

$$V(x) = V(x_m) + \left.\frac{\partial V}{\partial x}\right|_{x=x_m}(x - x_m) + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right|_{x=x_m}(x - x_m)^2 + \cdots \tag{II.126}$$

Dans la représentation des coordonnées, l'équation de Schrödinger prend alors la forme simplifiée

$$\left\{-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^2 x^2\right\}\varphi_n(x) = \frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon_n\varphi_n(x) \tag{II.127}$$

où $\varphi_n(x)$ et ε_n sont respectivement les fonctions propres et valeurs propres de cette équation.
Or, l'opérateur différentiel du premier membre a comme dimension l'inverse du carré d'une longueur. Il doit évidemment en être de même du second opérateur ; par suite,

$$x_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{II.128}$$

est une longueur fondamentale de ce système quantique dont l'interprétation physique apparaîtra ultérieurement.
L'introduction de la variable sans dimension

$$q = \frac{x}{x_0} \tag{II.129}$$

[38] La solution de l'oscillateur harmonique permettra ultérieurement d'aborder l'étude du mouvement interne de systèmes matériels réels : molécules, cristaux, noyaux atomiques. Le cas le plus simple est sans doute celui d'une molécule diatomique : x sera alors la distance de deux atomes et m leur masse réduite.

conduit alors à la forme réduite de l'équation (II.127) :

$$\boxed{\frac{\partial^2\varphi_n(q)}{\partial q^2} + (\lambda_n - q^2)\varphi_n(q) = 0} \tag{II.130}$$

avec

$$\lambda_n = \frac{2\varepsilon_n}{\hbar\omega} \tag{II.131}$$

Afin d'obtenir une solution acceptable de cette équation différentielle, nous allons procéder comme suit[39] : nous chercherons d'abord une solution asymptotique $\varphi_a(q)$ valable pour $q \to \pm\infty$. Or, pour des valeurs de q^2 suffisamment grandes, l'équation (II.130) devient

$$\frac{\partial^2\varphi_a(q)}{\partial q^2} - q^2\varphi_a(q) = 0 \tag{II.132}$$

dont la solution vaut

$$\varphi_a(q) = A\ e^{\frac{q^2}{2}} + B\ e^{\frac{-q^2}{2}}$$

La théorie quantique impose $A = 0$ pour que la solution soit à *carré intégrable*.
Il est donc naturel de chercher une solution de la forme[40]

$$\varphi_n(q) = C\ e^{\frac{-q^2}{2}} H_n(q) \tag{II.133}$$

où $H_n(q)$ est une fonction de q. En substituant (II.133) dans l'équation (II.130) nous voyons que cette nouvelle fonction doit satisfaire à l'équation différentielle

$$\frac{\partial^2 H_n(q)}{\partial q^2} - 2q\frac{\partial H_n(q)}{\partial q} + (\lambda_n - 1)H_n(q) = 0 \tag{II.134}$$

Cette équation est celle des polynômes d'*Hermite* si $\lambda_n - 1 = 2n$.
Montrons maintenant que $\lambda_n = 2n + 1$ correspond effectivement au spectre des énergies discrètes de l'oscillateur harmonique.
En effet, l'équation différentielle (II.134) peut être résolue en admettant le développement de Taylor

$$H(q) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k q^k = a_0 + a_1 q + a_2 q^2 + a_3 q^3 + \cdots \tag{II.135}$$

[39] Voir aussi le cours de Mathématiques ou encore P.R. Wallace, "Mathematical Analysis of Physical Problems" (Ed. Dover Publications, 1984).

[40] Remarquons que $\varphi_a(q) = B\ e^{\frac{-q^2}{2}}$ n'est plus solution de (II.132).

En substituant cette forme dans l'équation (II.134), nous remarquons que cette équation impose pour différentes puissances de q, successivement pour les termes en $q^{(0)}, q^{(1)}, q^{(2)}$, etc :

$$\begin{aligned} 2a_2 &+ (\lambda_n - 1)a_0 = 0 \\ 2.3a_3 &+ (\lambda_n - 1 - 2.1)a_1 = 0 \\ 3.4a_4 &+ (\lambda_n - 1 - 2.2)a_2 = 0 \\ \vdots &+ \vdots \\ (k+1)(k+2)a_{k+2} &+ (\lambda_n - 1 - 2k)a_k = 0 \end{aligned}$$

Il en résulte la relation de récurrence

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{2k+1-\lambda_n}{(k+1)(k+2)} \tag{II.136}$$

qui détermine les constantes successives à condition de connaître[41] a_0 et a_1. La solution peut s'écrire comme une somme de deux polynômes :

$$H(q) = a_0(1 + \frac{a_2}{a_0}q^2 + \frac{a_4}{a_2}\frac{a_2}{a_0}q^4 + \cdots) + a_1(q + \frac{a_3}{a_1}q^3 + \frac{a_5}{a_3}\frac{a_3}{a_1}q^5 + \cdots) \tag{II.137}$$

En posant respectivement $a_0 = 0$ ou $a_1 = 0$, on obtient effectivement deux solutions linéairement indépendantes [42], l'une paire, l'autre impaire en q.
Par ailleurs, pour $k \to \infty$, la relation de récurrence fournit

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} \to \frac{2}{k} \tag{II.138}$$

Il s'ensuit que, pour $q \to \infty$, la fonction $H(q)$ tend asymptotiquement vers e^{q^2} et $\varphi(q)$ vers $e^{\frac{q^2}{2}}$, c'est-à-dire diverge.[43].
En conclusion, pour que la solution $\varphi(q)$ soit physiquement acceptable (c'est-à-dire à carré intégrable), il faut que la fonction $H(q)$ se réduise à un polynôme (c.-à-d. une série finie) et, dans ce cas, $\varphi(q)$ tend alors bien vers $e^{\frac{-q^2}{2}}$ pour $q \to \infty$.
Nous sommes donc amenés à poser $a_{k+2} = 0$, c'est-à-dire pour $k = n$

$$\lambda_n = 2n + 1 \tag{II.139}$$

[41]Notons que l'équation (II.134) est une équation différentielle du second ordre et nécessite donc deux constantes arbitraires.

[42]En effet, comme l'Hamiltonien $\widehat{H}$ de l'oscillateur harmonique est invariant par rapport à l'opération $q \to -q$, nous verrons dans le chapitre suivant que le spectre des $\varphi_n(q)$ peut être classé en fonctions paires et fonctions impaires respectivement.

[43]Voir aussi P.M. Morse & H. Feschbach, "Methods of Theoretical Physics" (Ed. McGraw-Hill, 1953) Part II, p. 1640.

ainsi qu'il avait été annoncé auparavant. En effet, dans ce cas, une des séries se termine avec a_n et tous les autres coefficients tels que $a_{n+2}, \ldots$ s'annulent, tandis que l'autre série est éliminée en posant $a_0 = 0$, si n est impair et $a_1 = 0$ si n est pair.
La relation (II.139) conduit donc directement à la condition de quantification de l'énergie de l'oscillateur

$$\lambda_n = \frac{2\varepsilon_n}{\hbar\omega} = 2n + 1$$

ou encore

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{II.140}$$

et les fonctions d'onde associées

$$\varphi_n(q) = e^{\frac{-q^2}{2}} H_n(q) \tag{II.141}$$

Ici $H_n(q)$ sont les polynômes dits d'Hermite[44], d'ordre n ($n : 0, 1, 2, \cdots$), qui obéissent à l'équation différentielle[45]

$$H_n''(q) - 2q.H_n'(q) + 2n\ H_n(q) = 0 \tag{II.142}$$

La figure II.33 indique les trois premiers niveaux d'énergie et les fonctions d'ondes associées. Ces niveaux sont équidistants à des intervalles $\hbar\omega$.
Les polynômes d'Hermite qui déterminent les fonctions d'onde de l'oscillateur peuvent être obtenus de différentes manières. Si nous voulons par exemple connaître la fonction d'onde pour $n = 3$, nous pouvons procéder de la manière suivante :
pour $n = 3$, l'équation (II.139) fournit

$$\lambda_3 = 2.3 + 1 = 7$$

et la relation de récurrence (II.136) conduit à :

$$\frac{a_3}{a_1} = \frac{2.1 + 1 - 7}{2.3} = -\frac{2}{3}$$

Comme n est impair, nous devons annuler a_0 et écrire (cf.II.137)

$$H_3(q) = a_1\left(q - \frac{2}{3}q^3\right)$$

où la constante a_1 peut être déterminée par la condition de normalisation de φ_3. Néanmoins, on adopte ici une convention des mathématiciens, qui choisissent a_1(ou a_0), de telle manière que le coefficient de l'ordre le plus élevé en q (ici q^3) est égal à 2^n(ici $2^3 = 8$). Par conséquent, dans notre exemple il faut que $a_1 = -12$.

[44]Voir Appendice B.
[45]où $H_n'(q)$ désigne $\frac{\partial H_n(q)}{\partial q}$

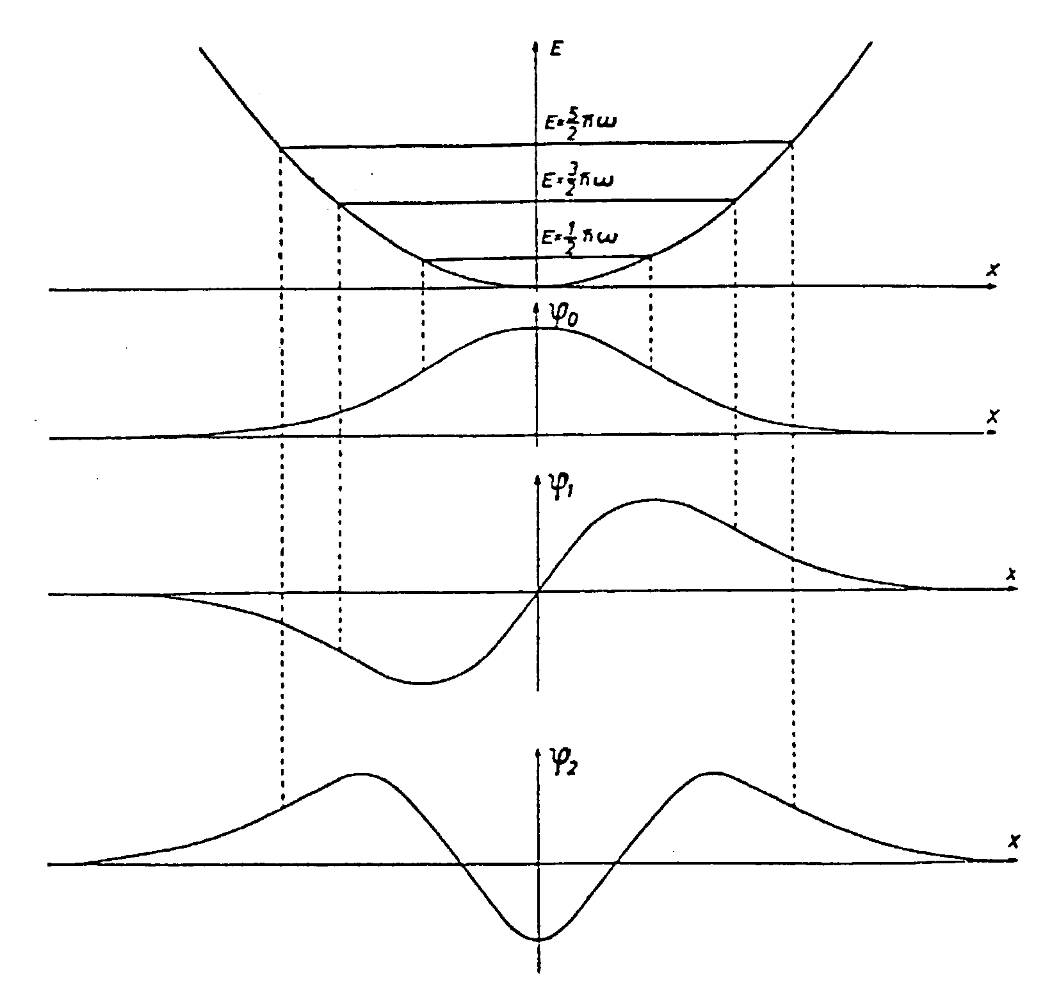


Figure II.33 : *Oscillateur harmonique : les trois premiers niveaux d'énergie et les fonctions d'ondes correspondantes.*

Ainsi on peut facilement vérifier que l'expression particulière des quatre premiers polynômes vaut :

$$H_0(q) = 1 \tag{II.143}$$
$$H_1(q) = 2q \tag{II.144}$$
$$H_2(q) = 4q^2 - 2 \tag{II.145}$$
$$H_3(q) = 8q^3 - 12q \tag{II.146}$$
$$H_4(q) = 16q^4 - 48q^2 + 12 \tag{II.147}$$

Nous remarquons que la parité des fonctions $\varphi_n(q)$ est déterminée par la parité des polynômes $H_n(q)$, la parité de l'état n étant $(-1)^n$.
Ces polynômes peuvent également être obtenus à l'aide de la relation

$$G(s,q) = e^{q^2-(s-q)^2} = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(q)\frac{s^n}{n!} \tag{II.148}$$

où $G(s,q)$ est la *fonction génératrice des polynômes d'Hermite*. En effet, nous vérifions sans difficulté que le développement de Taylor autour de $s = 0$ fournit

$$H_n(q) = \frac{\partial^n}{\partial s^n}[G(s,q)]\Big|_{s=0} \tag{II.149}$$
$$H_n(q) = (-1)^n \; e^{q^2} \frac{\partial^n}{\partial q^n} e^{-q^2}$$

En utilisant la fonction génératrice (II.148), on peut déduire les identités utiles [46]

$$H_{n+1}(q) + 2n \; H_{n-1}(q) - 2q \; H_n(q) = 0 \tag{II.150}$$

$$H'_n(q) = 2n \; H_{n-1}(q) \tag{II.151}$$

$$H_{n+1}(q) = 2q \; H_n(q) - H'_n(q) \tag{II.152}$$

$$H_n(-q) = (-1)^n H_n(q) \tag{II.153}$$

1. En se servant de la fonction génératrice $G(s,q)$ des polynômes d'Hermite, on peut montrer que[47]
$$\langle \varphi_n(q)|\varphi_{n'}(q)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^*(q)\varphi_{n'}(q)dq = \delta_{n,n'}$$
avec
$$\varphi_n(q) = \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} \; e^{\frac{-q^2}{2}} H_n(q) \tag{II.154}$$
et dans l'espace des coordonnées
$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} x_0}} \; e^{-\frac{1}{2}(\frac{x}{x_0})^2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) \tag{II.155}$$

[46] Voir Appendice B et cours de Mathématiques.
[47] Voir Appendice B et cours de Mathématiques.

2. En utilisant les relations de récurrence (II.150) à (II.153), on obtient également :

$$\langle\varphi_n(x)|x|\,\varphi_{n+1}(x)\rangle = \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} x_0 \quad \text{(II.156)}$$

$$\langle\varphi_n(x)|x|\,\varphi_{n-1}(x)\rangle = \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{1}{2}} x_0 \quad \text{(II.157)}$$

$$\langle\varphi_n(x)|x|\,\varphi_n(x)\rangle = 0$$

$$\langle\varphi_n(x)\left|\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right|\varphi_n(x)\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

$$\langle\varphi_n(x)\left|\frac{\hat{p}^2}{2m}\right|\varphi_n(x)\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

L'état d'énergie minimum ou état fondamental, correspond à $n = 0$ et l'on a

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0\sqrt{\pi}}}\; e^{-\frac{1}{2}(\frac{x}{x_0})^2} \quad \text{(II.158)}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad \text{(II.159)}$$

L'existence d'une énergie résiduelle, ou énergie de "point zéro" marque une différence essentielle entre les théories quantique et classique.
D'après cette dernière, l'énergie minimum est réalisée par une particule au repos en $x = 0$.
Quantiquement cependant, une telle localisation entraînerait un Δp_x infini et, par suite, une énergie cinétique infinie.
L'élargissement du paquet d'ondes réduit cette dernière mais augmente l'énergie potentielle. Le compromis, correspondant à l'énergie totale minimum[48], est effectivement représenté par la fonction d'onde $\varphi_0(x)$. Cette fonction possède la forme d'une courbe de Gauss, représentée à la figure II.34.a, dont les points d'inflexion, en $x = \pm x_0$, sont les *points de rebroussement classiques*, ce qui fournit la signification physique de la longueur fondamentale $x_0 = (\frac{\hbar}{m\omega})^{\frac{1}{2}}$.
En outre, comme la figure II.34 le montre, il y a une probabilité considérable pour que la particule dépasse ces points.

[48]Voir Exercices Série IV : L'application du principe variationnel "Théorème de Rietz" à l'oscillateur harmonique.

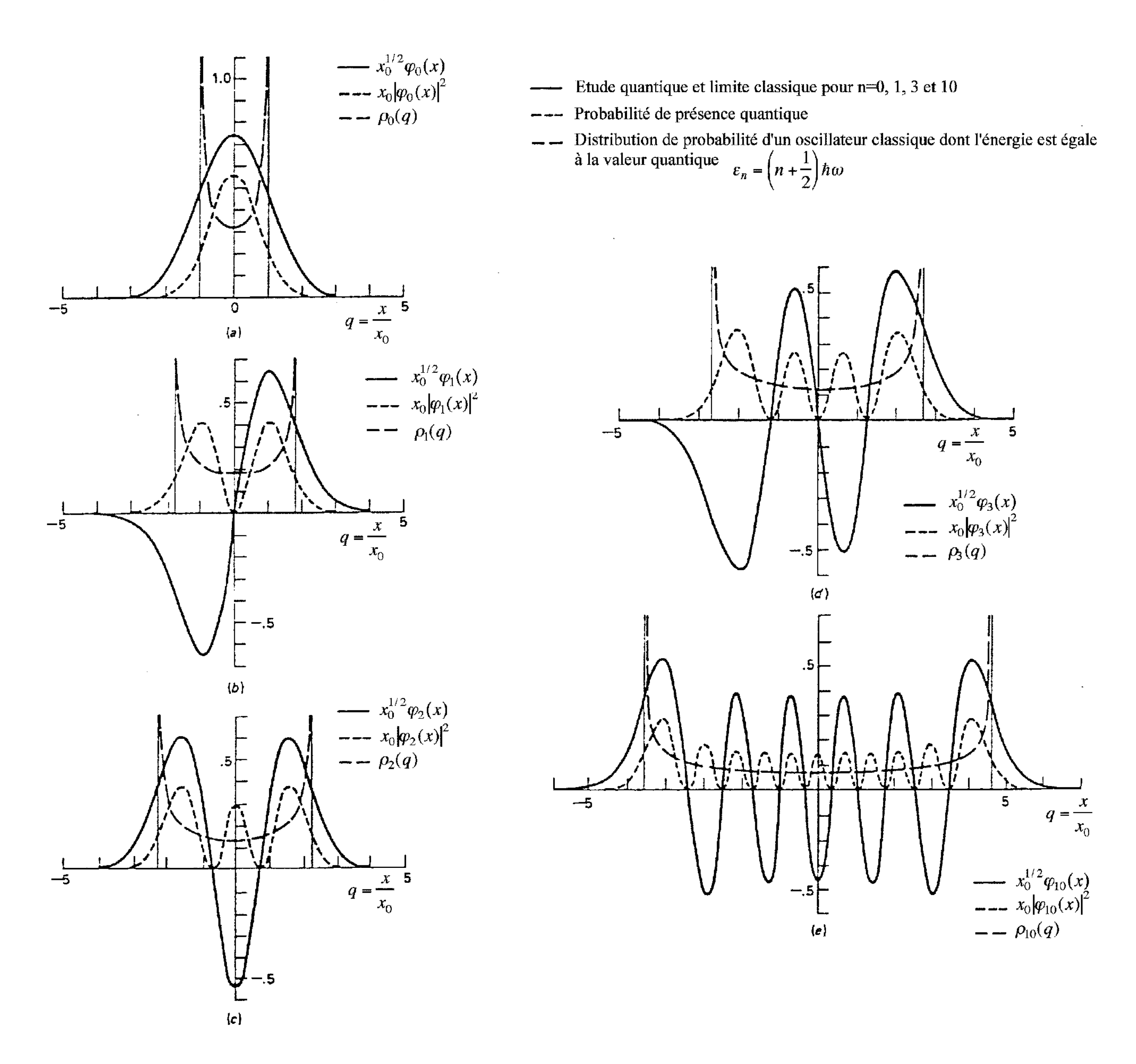


Figure II.34 : *Oscillateur harmonique.*

Pour les états excités, la courbe représentant $\varphi_n(x)$ présentera n noeuds (points d'intersection avec l'axe ox) entre les deux points d'inflexion extrêmes, correspondant encore aux points de rebroussement classiques, qui pourront également être dépassés, mais avec une probabilité d'autant plus faible que n est plus élevé.
Ainsi, pour les trois premiers niveaux excités, on a respectivement

$$n = 1 : \varepsilon_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega \quad ; \quad \varphi_1(x) = \left(\frac{2}{x_0\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{x}{x_0}\ e^{-\frac{1}{2}(\frac{x}{x_0})^2} \tag{II.160}$$

$$n = 2 : \varepsilon_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega \quad ; \quad \varphi_2(x) = \left(\frac{1}{2x_0\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} \left[2\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 - 1\right] e^{-\frac{1}{2}(\frac{x}{x_0})^2} \tag{II.161}$$

$$n = 3 : \varepsilon_3 = \frac{7}{2}\hbar\omega \quad ; \quad \varphi_3(x) = \left(\frac{1}{3x_0\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} \left[2\left(\frac{x}{x_0}\right)^3 - 3\left(\frac{x}{x_0}\right)\right] e^{-\frac{1}{2}(\frac{x}{x_0})^2} \tag{II.162}$$

ces fonctions étant représentées sur les figures II.34.b-d.
Pour n élevé, le nombre de noeuds de $\varphi_n(x)$ devient très grand et la densité de probabilité de présence quantique $x_0|\varphi_n(x)|^2$ se rapproche de sa limite classique[49]

$$x_0\rho_n(x) = \frac{x_0}{\pi\sqrt{x_n^2 - x^2}} \tag{II.163}$$

$$= \frac{1}{\pi\sqrt{2n+1-\left(\frac{x}{x_0}\right)^2}} \tag{II.164}$$

$$\text{où} \quad \pm\, x_n = \pm\sqrt{(2n+1)}x_0 \tag{II.165}$$

désignent les abscisses des points de rebroussement classiques.
Cette densité se rapproche sensiblement de la valeur moyenne de $x_0|\varphi_n(x)|^2$, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en examinant la figure II.34.e.
De fait, ce rapprochement, d'autant plus exact que n est élevé, résulte du *principe de correspondance de Bohr : "Les prédictions de la théorie quantique tendent vers leurs valeurs classiques dans la limite des nombres quantiques élevés"*.
Bien entendu, pour appliquer celui-ci, il importe de remarquer qu'un état propre de $\widehat{H}$ décrit une situation où la position est en permanence entachée d'une erreur considérable[50] ($\sqrt{\langle\Delta x^2\rangle} = \sqrt{\frac{2n+1}{2}}x_0$), situation qui ne correspond nullement à un mouvement d'oscillation classique, mais plutôt au comportement statistique de l'oscillateur[51] (ensemble microcanonique de Gibbs) (cf. fig. II.35).

[49] Voir cours de Mécanique statistique, Chap. I.
[50] $\langle\Delta x^2\rangle = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2 = \langle\varphi_n(x)|x^2|\varphi_n(x)\rangle$; voir appendice.
[51] cf. cours de mécanique statistique. L'espace de phase disponible augmente avec n.

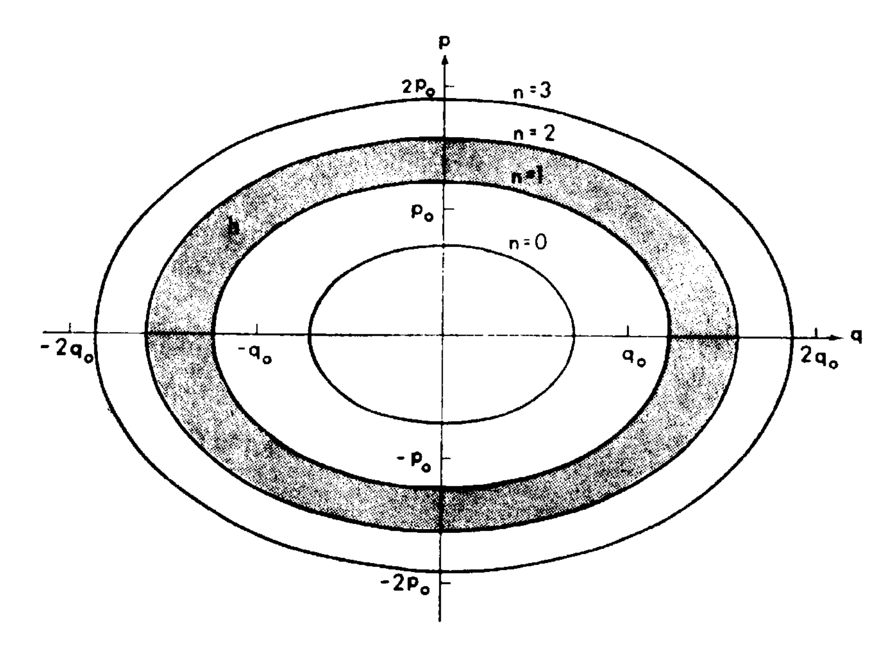


Figure II.35 : *Espace de phase et états quantiques d'un oscillateur harmonique* $q_0 = (2\hbar/m\omega)^{1/2}$ *et* $p_0 = (2m\hbar\omega)^{1/2}$.

Par ailleurs, il est bien évident que, si le paquet d'ondes associé à l'oscillateur est seulement constitué des premières fonctions propres, son encombrement sera considérable et il subira au cours du temps d'importantes distorsions, de sorte que le mouvement décrit sera assez différent d'une oscillation classique. Au contraire, une oscillation classique de grande amplitude

$$x_n \sim \sqrt{2n}\, x_0 \quad \text{avec} \quad n >> 1$$

pourra être décrite avec précision par le mouvement d'un paquet d'ondes à la fois spatialement peu étendu ($\Delta x << \sqrt{n}x_0$) et ne faisant intervenir qu'un nombre restreint $\Delta n << n$ d'états quantiques.

II.8.3 Applications aux vibrations moléculaires

Une application évidente est l'étude du spectre de vibration d'une molécule diatomique[52]. La figure II.36.a fournit un diagramme schématique de l'énergie potentielle de la molécule en fonction de la distance interatomique.

[52]Voir également paragraphe V.7.

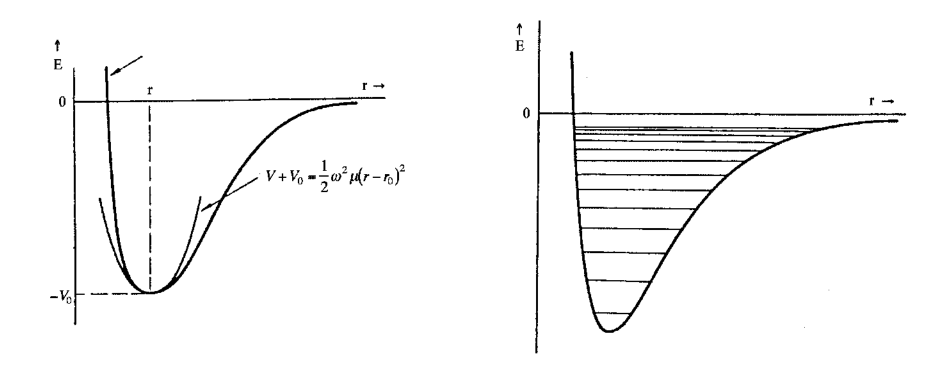


Figure II.36 : *Potentiel modèle d'une molécule diatomique : (a) Energie potentielle en fonction de la distance interatomique r et comparaison avec l'approximation harmonique en $r = r_0$; (b) Niveaux de vibration associés au potentiel de Morse.*

Un modèle réaliste est le potentiel de Morse

$$V(r) = V_0[1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 - V_0 \tag{II.166}$$

Nous remarquons que, pour $r \sim r_0$, c'est-à-dire proche de la distance d'équilibre r_0, le potentiel est presque celui d'un oscillateur harmonique dont les niveaux d'énergie sont donnés par

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

tandis que le potentiel de Morse conduit au résultat[53]

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \left[\frac{\hbar\omega}{2\sqrt{V}_0}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]^2 \tag{II.167}$$

Il en résulte un resserrement des niveaux de vibration pour les valeurs élevées de n , comme le montre la figure 36.b.
Un autre modèle de potentiel utilisé en physique moléculaire est l'oscillateur double, indiqué à la figure II.37.b. Ce potentiel constitue un modèle satisfaisant de la molécule d'ammoniaque (cf. fig. II.37.b).

[53]Voir Exercices et L. Pauling & E.B. Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics".

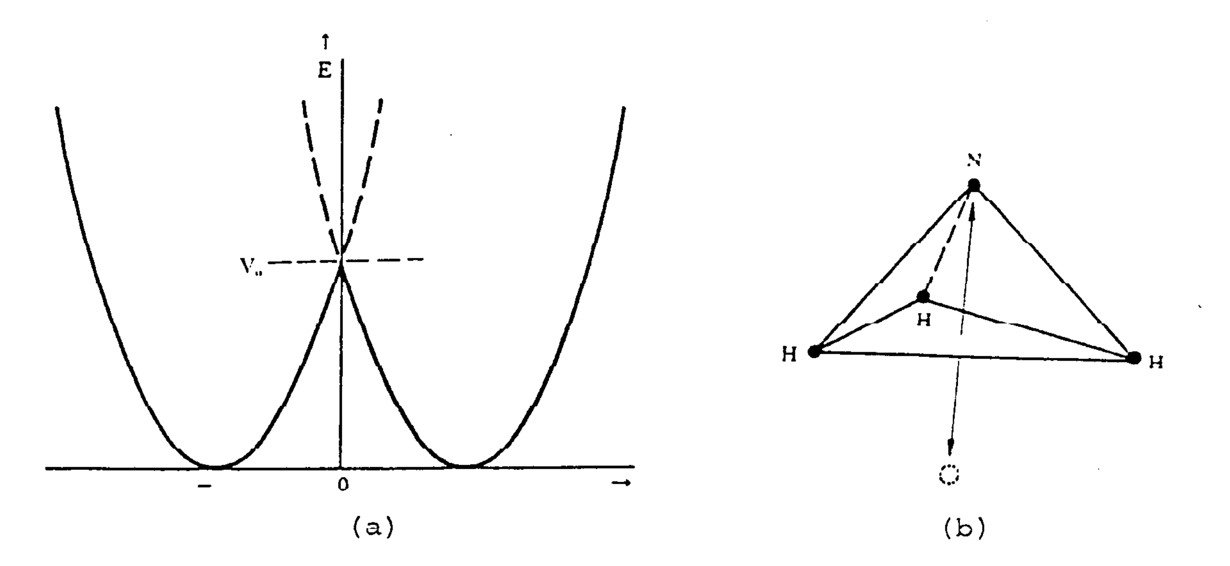


Figure II.37 : *Oscillateur double (a) correspondant à un modèle de la molécule d'ammoniaque (b).*

L'atome d'azote oscille entre deux configurations stables (cf. fig. 37.b) par *effet tunnel.* Dans chacune de ces configurations, l'atome est soumis à un potentiel harmonique dont le minimum se trouve respectivement en $r = \pm r_0$.
Un calcul exact[54] montre que les deux niveaux les plus bas subissent un déplacement

$$\Delta E = 4\varepsilon_0\sqrt{\frac{V_0}{\pi\varepsilon_0}}e^{\frac{-V_0}{\varepsilon_0}} \tag{II.168}$$

pour $V_0 >> \varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Le rapport entre le temps de transition $\tau = \frac{\hbar}{\Delta E}$ et la période d'oscillation : $\frac{\tau}{T} \sim \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi\varepsilon_0}{V_0}}e^{\frac{V_0}{\varepsilon_0}}$ dépend donc fortement de la hauteur de la barrière V_0.

II.8.4 Méthode algébrique : les opérateurs de création et de destruction

Cette méthode, plus élégante, est due à P. Dirac[55]. Elle est basée sur la dynamique du problème étudié et est indépendante de la représentation considérée.
Afin de l'introduire, écrivons l'équation de Schrödinger (II.127) sous la forme

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial q^2} + q^2\right)\varphi_n = \lambda_n\varphi_n \tag{II.169}$$

[54] Travail personnel, voir par ex. E. Merzbacher, "Quantum Mechanics", (Ed. J. Wiley & Sons, 1961), p. 64.
[55] P.A.M. Dirac, "Quantum Mechanics" (Clarendon Press, Oxford, 1958).

où nous avions défini l'opérateur de position (grandeur sans dimension)

$$\hat{q} = \frac{\hat{x}}{x_0} \tag{II.170}$$

en fonction de la longueur fondamentale $x_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$ et $\lambda_n = \frac{2\varepsilon_n}{\hbar\omega}$.
Il est donc logique de définir également un *opérateur d'impulsion sans dimension* tel que

$$\hat{p}^2 = -\frac{d^2}{dq^2}$$

Ceci est réalisé lorsqu'on définit un nouvel opérateur d'impulsion par

$$\hat{p} = -i\frac{d}{dq} \tag{II.171}$$

qui peut encore s'écrire

$$\hat{p} = \frac{\hat{p}_x}{(\hbar m\omega)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\hat{p}_x}{p_0} \tag{II.172}$$

où $p_0 = (\hbar m\omega)^{\frac{1}{2}}$ est une impulsion fondamentale.
Tout comme $\hat{x}$ et $\hat{p}_x$, les opérateurs $\hat{q}$ et $\hat{p}$ ne commutent pas :

$$[\hat{p}, \hat{q}] = -i \tag{II.173}$$

De ce fait, l'équation de Schrödinger (II.169) qui devient

$$[\hat{p}^2 + \hat{q}^2]\varphi_n = \lambda_n\varphi_n \tag{II.174}$$

ne peut donc pas simplement s'écrire

$$(\hat{q} + i\hat{p})(\hat{q} - i\hat{p})\varphi_n = \lambda\varphi_n$$

mais plutôt en faisant appel au produit symétrisé

$$\hat{p}^2 + \hat{q}^2 = \frac{1}{2}\Big[(\hat{q} + i\hat{p})(\hat{q} - i\hat{p}) + (\hat{q} - i\hat{p})(\hat{q} + i\hat{p})\Big] \tag{II.175}$$

Ceci nous amène tout naturellement à introduire les deux opérateurs non-hermitiens :

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} - i\hat{p}) \tag{II.176}$$

et

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} + i\hat{p}) \tag{II.177}$$

Nous vérifions facilement que ces opérateurs satisfont à la relation

$$[\hat{a}, \hat{a}^{+}] = 1 \tag{II.178}$$

Ceci permet d'écrire l'équation de Schrödinger de l'oscillateur harmonique sous la forme

$$[\hat{a}^{+}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^{+}]\varphi_n = \lambda_n \varphi_n$$

ou encore

$$\widehat{H}\varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n \tag{II.179}$$

avec

$$\widehat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^{+}\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \tag{II.180}$$

Remarquons maintenant que ce sont les équations (II.178) et (II.179-II.180) qui définissent complètement le système quantique et que les opérateurs $\hat{a}$ et $\hat{a}^{+}$ satisfont à une algèbre basée sur la relation (II.178)
Nous pouvons donc redéfinir l'opérateur "position" par :

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}}\,(\hat{a}^{+} + \hat{a}) \tag{II.181}$$

et l'opérateur "impulsion" par :

$$\hat{p}_x = \frac{i}{\sqrt{2}}\,p_0(\hat{a}^{+} - \hat{a}) \quad \text{où} \quad p_0 = \sqrt{\hbar m\omega} = \frac{\hbar}{x_0} = \frac{\hbar}{(\frac{\hbar}{m\omega})^{\frac{1}{2}}} \tag{II.182}$$

Afin de mettre en évidence la signification physique des opérateurs $\hat{a}^{+}$ et $\hat{a}$, nous écrivons l'équation (II.179) sous la forme :

$$\left[\hat{a}^{+}\hat{a} + \frac{1}{2}\right]\varphi_n = \frac{\varepsilon_n}{\hbar\omega}\varphi_n \tag{II.183}$$

En opérant avec $\hat{a}$ par la gauche, il vient

$$\left[\hat{a}^{+}\hat{a} + \frac{1}{2}\right]\hat{a}\varphi_n = \left(\frac{\varepsilon_n}{\hbar\omega} - 1\right)\hat{a}\varphi_n \tag{II.184}$$

Nous constatons donc, que si φ_n est fonction propre de l'opérateur $(\hat{a}^+\hat{a}+\frac{1}{2})$, avec comme valeur propre $\frac{\varepsilon_n}{\hbar\omega}$, $\hat{a}\varphi_n$ est également fonction propre de cet opérateur avec comme valeur propre $(\frac{\varepsilon_n}{\hbar\omega}-1)$. L'action de l'opérateur $\hat{a}$ consiste donc en une *réduction* de l'énergie ε_n de l'oscillateur d'un quantum $\hbar\omega$, c'est-à-dire de détruire un quantum d'oscillation et, de ce fait, porte le nom d'"*opérateur de destruction*".
De la même manière, en opérant par la gauche de (II.183), à l'aide de l'opérateur $\hat{a}^+$, il vient

$$\left[\hat{a}^+\hat{a}+\frac{1}{2}\right]\hat{a}^+\varphi_n=\left(\frac{\varepsilon_n}{\hbar\omega}+1\right)\hat{a}^+\varphi_n \qquad \text{(II.185)}$$

et nous pouvons dire que l'opérateur $\hat{a}^+$ est un opérateur de création d'un quantum d'oscillation $\hbar\omega$ car son action sur l'état φ_n produit un état φ_{n+1} d'énergie $\varepsilon_n+\hbar\omega$ ou encore

$$\hat{a}^+\varphi_n=c_+\varphi_{n+1} \qquad \text{(II.186)}$$

et

$$\hat{a}\varphi_n=c_-\varphi_{n-1} \qquad \text{(II.187)}$$

où c_+ et c_- sont des constantes que nous allons déterminer plus tard. D'ailleurs, on introduit souvent l'opérateur[56] "nombre de quantum d'oscillation"

$$\hat{N}=\hat{a}^+\hat{a} \qquad \text{(II.188)}$$

dont la signification physique est évidente car nous savons (cf.II.140) que $\frac{\varepsilon_n}{\hbar\omega}=(n+\frac{1}{2})$ et l'équation de Schrödinger (II.183) devient

$$\widehat{N}\varphi_n=n\varphi_n \qquad \text{(II.189)}$$

qui s'écrit encore en toute généralité[57]

$$\widehat{N}|n\rangle=n|n\rangle \qquad \text{(II.190)}$$

On vérifie alors aisément que $\hat{a}\varphi_n$ et $\hat{a}^+\varphi_n$ sont des fonctions propres de $\widehat{N}$ avec comme valeurs propres respectivement $n-1$ et $n+1$.

[56] car, comme mentionné dans l'introduction de ce paragraphe, l'algèbre des opérateurs $\hat{a}$ et $\hat{a}^+$ est fréquemment employée pour décrire le nombre de quanta ou de corpuscules quantiques (ex. phonons, photons, magnons, dans un état quantique déterminé).
[57] Ceci correspond aux notations introduites par Dirac où $|n\rangle$ est appelé vecteur d'état, comme nous le verrons au chapitre III.

Or les valeurs propres de $\widehat{H} = (\hat{N} + \frac{1}{2})\hbar\omega$ sont nécessairement positives (voir aussi paragraphe II.8.2) car

$$\langle H \rangle = \langle \varphi_n | \widehat{H} | \varphi_n \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \langle \varphi_n | \hat{p}^2 + \hat{q}^2 | \varphi_n \rangle \geq 0 \tag{II.191}$$

et si nous appliquons de manière répétée l'opérateur de destruction à φ_n, nous allons finalement atteindre l'état le plus bas φ_0 pour lequel[58]

$$\hat{a}\varphi_0 = 0 \tag{II.192}$$

$$\text{c'est-à-dire} \quad \hat{a}^+\hat{a}\varphi_0 = \widehat{N}\varphi_0 = 0 \tag{II.193}$$

ce qui, d'après (II.189 et II.190) correspond bien à l'état fondamental ($n = 0$). Soit ε_0 l'énergie de cet état.
Nous pouvons donc écrire

$$\hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right)\varphi_0 = \varepsilon_0\varphi_0 \tag{II.194}$$

et en tenant compte de (II.193),

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$$

en accord avec l'équation (II.159). Par ailleurs, nous réalisons immédiatement que l'application repétée de l'opérateur de creation $\hat{a}^+$ à l'état φ_0 conduira au spectre d'énergie de l'oscillateur harmonique :

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

Nous montrons maintenant avec quelle facilité cette méthode fournit l'expression de φ_0 dans la représentation des coordonnées :
En effet, en explicitant la relation (133), on a

$$\hat{a}\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q + \frac{\partial}{\partial q}\right)\varphi_0 = 0$$

dont la solution vaut après intégration

$$\varphi_0 = c_0\, e^{\frac{-q^2}{2}}$$

où le coefficient de normalisation est déterminé par la condition

$$\langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = |c_0|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2}\, dq = 1$$

[58]puisque les valeurs propres ne peuvent devenir négatives.

On trouve

$$c_0 = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} \tag{II.195}$$

Les états excités sont obtenus en appliquant de manière répétée l'opérateur $\hat{a^+}$ à φ_0 : il vient

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &= \frac{c_1}{c_0}\hat{a}^+\varphi_0 \\
\varphi_2 &= \frac{c_2}{c_1}\hat{a}^+\varphi_1 = \frac{c_2}{c_0}(\hat{a}^+)^2\varphi_0 \\
\cdots &= \quad \cdots \quad = \quad \cdots \\
\varphi_n &= \frac{c_n}{c_0}(\hat{a}^+)^n\varphi_0 \\
&= c_n(\hat{a}^+)^n \, e^{\frac{-q^2}{2}} = \frac{c_n}{\sqrt{2}^n}\left(q - \frac{\partial}{\partial q}\right)^n \, e^{\frac{-q^2}{2}}
\end{aligned} \tag{II.196}$$

En comparant au paragraphe II.8, nous remarquons que[59]

$$\varphi_n = N_n \, e^{\frac{-q^2}{2}} H_n(q) = N_n \left(q - \frac{\partial}{\partial q}\right)^n \, e^{\frac{-q^2}{2}} \tag{II.197}$$

et l'équation (II.196) fournit une autre méthode pour obtenir les polynômes d'Hermite

$$H_n(q) = e^{\frac{-q^2}{2}} \left(q - \frac{\partial}{\partial q}\right)^n \, e^{\frac{-q^2}{2}} \tag{II.198}$$

Il reste à déterminer le coefficient c_n. Ceci peut être réalisé sans effectuer une seule intégrale. En effet, la norme de φ_n s'écrit :

$$\langle\varphi_n\Big|\varphi_n\rangle = \left|\frac{c_n}{c_0}\right|^2 \langle(\hat{a}^+)^n\varphi_0|(\hat{a}^+)^n\varphi_0\rangle \tag{II.199}$$

On peut facilement vérifier par intégration que

$$\langle\hat{a}^+\varphi_0|\hat{a}^+\varphi_0\rangle = \langle\varphi_0|\hat{a}a^+\varphi_0\rangle \tag{II.200}$$

et comme[60]

$$\hat{a}(\hat{a}^+)^n = (\hat{a}^+)^n\hat{a} + n(\hat{a}^+)^{n-1} \tag{II.201}$$

[59] On montrera, en effet, que $\frac{c_n}{\sqrt{2}^n} = N_n$.

[60] Voir Exercices II.10 à la fin du chapitre.

on a

$$\hat{a}(\hat{a}^+)^n\varphi_0 = n(\hat{a}^+)^{n-1}\varphi_0 \tag{II.202}$$

et finalement

$$\hat{a}^n(\hat{a}^+)^n\varphi_0 = n!\varphi_0 \tag{II.203}$$

L'équation (II.199) devient alors

$$\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = \left|\frac{c_n}{c_0}\right|^2 n!\ \langle\varphi_0|\varphi_0\rangle = \left|\frac{c_n}{c_0}\right|^2 n!\ |c_0|^2\sqrt{\pi}$$

et la condition de normalisation

$$\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = 1$$

impose

$$c_n = \left(\frac{1}{n!\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2^n}N_n \tag{II.204}$$

d'où

$$\varphi_n = \left(\frac{1}{n!\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} (\hat{a}^+)^n\ e^{\frac{-q^2}{2}} \tag{II.205}$$

$$\varphi_n = \left(\frac{1}{2^n n!\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-q^2}{2}}\ H_n(q) \tag{II.206}$$

$$\varphi_n = \frac{(\hat{a}^+)^n}{n!}\varphi_0 \tag{II.207}$$

et dans les notations de Dirac

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^+)^n}{n!}|0\rangle \tag{II.208}$$

En outre, comme

$$\varphi_{n+1} = \frac{c_{n+1}}{c_n}\hat{a}^+\varphi_n,$$

ou encore

$$\hat{a}^+\varphi_n = \frac{c_n}{c_{n+1}}\varphi_{n+1} = \sqrt{n+1}\ \varphi_{n+1} \tag{II.209}$$

qu'on peut écrire sous la forme :

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \tag{II.210}$$

De même, en partant de la relation

$$\hat{a}\varphi_n = \frac{c_n}{c_0}\hat{a}(\hat{a}^+)^n\varphi_0$$

on obtient finalement

$$\hat{a}\varphi_n = \sqrt{n}\varphi_{n-1} \tag{II.211}$$

ou encore

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \tag{II.212}$$

Montrons, pour terminer, l'efficacité de cette méthode par rapport à celle des polynômes d'Hermite en calculant des valeurs moyennes et éléments de matrice utiles pour la suite. En utilisant les relations (II.181 et II.182), on a par ailleurs

$$\langle n+1|\hat{x}|n\rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}}\langle n+1|\hat{a}^+|n\rangle = (n+1)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{II.213}$$

$$\langle n-1|\hat{x}|n\rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}}\langle n-1|\hat{a}|n\rangle = n^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{II.214}$$

$$\begin{aligned}\langle n+1|\hat{p}_x|n\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}\frac{h}{x_0}\langle n+1|a^+|n\rangle = i(n+1)^{\frac{1}{2}}\frac{p_0}{\sqrt{2}} \\ &= i(n+1)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\end{aligned} \tag{II.215}$$

$$\langle n-1|\hat{p}_x|n\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}}p_0\langle n-1|\hat{a}|n\rangle = -i\sqrt{n}\left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{II.216}$$

Enfin, on peut facilement vérifier que $\langle n|\hat{x}|n\rangle = \langle n|\hat{p}_n|n\rangle = 0$
De la même manière, il vient :

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{x}^2|n\rangle &= \frac{x_0^3}{2}\langle n|(\hat{a}^+ + \hat{a})(\hat{a}^+ + \hat{a})|n\rangle \\ &= \frac{x_0^2}{2}[\langle n|\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle + \langle n|\hat{a}\hat{a}^+|n\rangle] = \frac{x_0^2}{2}(2n+1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle &= -\frac{p_0^2}{2}\langle n|(\hat{a}^+ - \hat{a})(\hat{a}^+ - \hat{a})|n\rangle \\ &= \frac{p_0^2}{2}[\langle n|\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle + \langle n|\hat{a}\hat{a}^+|n\rangle] = \frac{p_0^2}{2}(2n+1)\end{aligned}$$

En conséquence,

$$\begin{aligned} \langle \Delta x^2 \rangle &= \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) x_0^2 \\ \text{et} \quad \langle \Delta p_x^2 \rangle &= \langle \hat{p}_x^2 \rangle - \langle \hat{p}_x \rangle^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) p_0^2 \\ \Delta x . \Delta p_x &= (\langle \Delta x^2 \rangle)^{\frac{1}{2}} . (\langle \Delta p_x^2 \rangle)^{\frac{1}{2}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) x_0 \cdot p_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \end{aligned}$$

et l'on a bien

$$\Delta x . \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

En effet, remarquons que l'état fondamental $n = 0$ est bien représenté par une gaussienne (Fig. 32).
En conclusion, cette méthode est de loin plus efficace que celle développée au paragraphe II.8.2. Elle permet d'obtenir directement les résultats dans le cadre de le représentation des coordonnées (dont les solutions sont les polynômes d'Hermite).
Dans la suite du cours, nous allons l'utiliser à plusieurs reprises afin de rendre les développements formels plus accessibles. Enfin, notons que l'introduction des opérateurs sans dimension $\hat{p}$, $\hat{q}$ et $\hat{a}^+$, $\hat{a}$ nous a permis d'obtenir des résultats indépendants du caractère spécifique des variables dynamiques, c'est-à-dire de la *représentation* dans laquelle on travaille. Ce dernier point sera exploité dans le chapitre suivant.

II.9 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de faire une synthèse des caractéristiques essentielles d'une description quantique d'un système physique dans la *représentation des coordonnées.* On peut les résumer de la manière suivante :
L'état du système physique doit être décrit par une fonction d'onde de carré intégrable (sommable) $\Psi(\vec{r}, t) \in \mathcal{L}^2(R^3)$ (pour une particule à trois dimensions) qui appartient à l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H$.
Cas d'un spectre discret : indice discret : n
On développe la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ dans la base $\varphi_n(\vec{r})$

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r})$$

avec

$$c_n = \int d\vec{r} \varphi_n^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = (\varphi_n(\vec{r}), \Psi(\vec{r}))$$

où l'ensemble des fonctions

$$\{\varphi_n(\vec{r})\}$$

forment une base orthonormale :

$$(\varphi_n(\vec{r}), \varphi_{n'}(\vec{r})) = \int d\vec{r}\varphi_n^*(\vec{r})\varphi_{n'}(\vec{r}) = \delta_{n,n'}$$

et complète :

$$\sum_n \varphi_n^*(\vec{r}).\varphi_n(\vec{r}\prime) = \delta(\vec{r} - \vec{r}\prime)),$$

solution de l'équation de Schrödinger :

$$\widehat{H}\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r})$$

La probabilité de trouver la particule dans l'état $\varphi_n(\vec{r})$ est donnée par l'expression :

$$P_n = \left|\int d\vec{r}\varphi_n^*(\vec{r})\Psi(\vec{r})\right|^2 = |c_n|^2$$

La mesure d'une grandeur physique A dans l'état $\Psi(\vec{r})$ s'écrit :

$$\langle\widehat{A}\rangle = \int \Psi^*(\vec{r})\widehat{A}\Psi(\vec{r})d\vec{r}$$

L'évolution temporelle de $\Psi(\vec{r}, t)$ satisfait à l'équation d'évolution :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = \widehat{H}\Psi(\vec{r}, t)$$

Cas de l'état stationnaire :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\varphi_n(\vec{r})$$

Cas du spectre continu : indice continu α
Développement en $\varphi_\alpha(\vec{r})$:

$$\Psi(\vec{r}) = \int d\alpha c_\alpha\varphi_\alpha(\vec{r})$$

avec

$$c_\alpha = \int d\vec{r}\varphi_\alpha^*(\vec{r})\Psi(\vec{r})$$

Relation d'orthonormalité :

$$(\varphi_\alpha(\vec{r}), \varphi_{\alpha'}(\vec{r})) = \int d\vec{r}\varphi_\alpha^*(\vec{r})\varphi_{\alpha'}(\vec{r}) = \delta(\alpha - \alpha')$$

Relation de complétude (fermeture) :

$$\int d\alpha\varphi_\alpha^*(\vec{r})\varphi_\alpha(\vec{r}\prime) = \delta(\vec{r} - \vec{r}\prime)$$

Exemple :
Développement en $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$:

$$\Psi(\vec{r}) = \int d\vec{p} c(\vec{p})\varphi_{\vec{p}}(\vec{r})$$

avec

$$c(\vec{p}) = \int d\vec{r} \varphi^*_{\vec{p}}(\vec{r})\Psi(\vec{r})$$

Relation d'orthonormalité :

$$\int d\vec{r} \varphi^*_{\vec{p}}(\vec{r})\varphi_{\vec{p\prime}}(\vec{r}) = \delta(\vec{p} - \vec{p\prime})$$

Relation de complétude (fermeture) :

$$\int d\vec{p} \varphi^*_{\vec{p}}(\vec{r})\varphi_{\vec{p}}(\vec{r\prime}) = \delta(\vec{r} - \vec{r\prime})$$

II.10 Appendice B : Fonction génératrice des polynômes d'Hermite et oscillateur harmonique

La fonction génératrice des polynômes d'Hermite :

$$G(q, s) = e^{q^2-(s-q)^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(q)}{n!} s^n \tag{B.1}$$

permet d'évaluer sans difficulté des intégrales de l'oscillateur harmonique : Soit

$$G(q, s') = e^{q^2-(s'-q)^2} = \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{H_{n'}(q)}{n'!} s^{n'}$$

une autre fonction génératrice.

II.10.1 Orthonormalité des fonctions $\varphi_n(x)$ de l'oscillateur harmonique

Montrons que

$$\langle\varphi_n(x)|\varphi_{n'}(x)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*_n(x)\varphi_{n'}(x)\, dx = \delta_{nn'} \tag{B.2}$$

avec

$$\varphi_n(x) = N_n\, e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right)$$

et

$$\left\{ q = \frac{x}{x_0}; x_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\langle\varphi_n(x)|\varphi_{n'}(x)\rangle = N_n N_{n'} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\; e^{-\left(\frac{x}{x_0}\right)^2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) H_{n'}\left(\frac{x}{x_0}\right) = N_n N_{n'}\; x_0\; I_{nn'}$$

où

$$I_{nn'} = \int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{-q^2} H_n(q)\; H_{n'}(q)$$

En utilisant les fonctions génératrices, il vient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(q,s)G(q,s')\; e^{-q^2} dq = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{n'=0}^{\infty} \frac{s^n.s^{n'}}{n!\; n'!} \int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{-q^2} H_n(q)\; H_{n'}(q)$$

Or

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} G(q,s)\; G(q,s')\; e^{-q^2} dq &= \int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{q^2-(s-q)^2+q^2-(s'-q)^2-q^2} \\ &= e^{2ss'} \int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{-(q-s-s')^2}\end{aligned}$$

En posant $\xi = q - s - s'$, cette dernière intégrale s'écrit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu^2} d\mu = \sqrt{\pi}$$

Il en résulte

$$\begin{aligned}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{n'=0}^{\infty} \frac{s^n.s^{n'}}{n!\; n'!} I_{nn'} = \sqrt{\pi}\; e^{2ss'} &= \sqrt{\pi}\left[1 + 2ss' + \frac{(2ss')^2}{2!} + \cdots\right] \\ &= \sqrt{\pi}\sum_{n}^{\infty} \frac{(2ss')^n}{n!}\end{aligned}$$

Il est clair que cette dernière relation n'a pas de solution si $n \neq n'$. Il faut donc que

$$I_{nn'} = 0$$

Pour $n = n'$, on a

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \left(\frac{1}{n'}\right)^2 I_{nn} - \frac{2^n\sqrt{\pi}}{n!} \right\} (ss')^n = 0$$

c'est-à-dire

$$I_{nn} = 2^n\sqrt{\pi}n!$$

et

$$N_n = \left(\frac{1}{2^n\ \sqrt{\pi}n!\ x_0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{B.3}$$

Notons qu'une intégration par parties (supposons $n' > n$) fournit directement

$$I_{nn'} = (-1)^{n'-n}\ 2^{n'}n'! \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(q) \frac{d^{n'-n}}{d\ q^{n'-n}} \left(e^{-q^2}\right) dq = 0$$

car e^{-q^2} et toutes ses dérivées s'annulent[61] en $q = \pm\infty$. Par contre, pour $n' = n$

$$I_{nn'} = 2^n n! \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(q)\ e^{-q^2} dq = 2^n n! \sqrt{\pi}$$

ce qui confirme bien le résultat ci-dessus.

II.10.2 Valeurs moyennes et probabilité de transition

La détermination des valeurs moyennes ou probabilités de transition nécessite le calcul des éléments de matrice de la forme :

$$\langle \varphi_n(x) |\ x\varphi_{n'}(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^*(x) x\ \varphi_n(x)\ dx = N_n N_{n'} x_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} H_n(q) H_{n'}(q)\ q\ dq$$

En procédant comme ci-dessus, on a

$$\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{n'=0}^{\infty} \frac{s^n s^{\,n'}}{n!n'!} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} H_n(q) H_{n'}(q)\ q\ dq = e^{2ss'} \int_{-\infty}^{+\infty} (q - s - s')\ e^{-(q-s-s')^2} dq$$
$$+ (s + s')\ e^{2ss'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(q-s-s')^2} dq = \sqrt{\pi}(s + s')\ e^{2ss'}$$

[61]Voir également R. Courant and D. Hilbert, "Methods of Mathematical Physics", ed. Interscience Publishers (1953) vol. I, p. 92.

On en déduit :

$$\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{n'=0}^{\infty}\frac{s^{n'}}{n'!}\frac{s^n s^{n'}}{n!n'!}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2}H_n(q)H_{n'}(q)\, q\, dq$$
$$= \sqrt{\pi}\left\{\left(s+2s^2s'+\frac{2^2s^3s^2}{2!}+\cdots+\frac{2^ns^{n+1}s^n}{n!}+\cdots\right)\right.$$
$$\left.+\left(s'+2ss\prime^2+\frac{2^2s^2s^3}{2!}+\cdots+\frac{2^ns^ns^{n+1}}{n!}\right)\right\}$$
$$= \sqrt{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2^n}{n!}(s^{n+1}s^n+s^{n+1}s^n)$$

En comparant les coefficients d'égale puissance en s et s', on obtient respectivement :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2}H_n(q)\; q\; H_{n+1}(q)\; dq = 2^n(n+1)\;!\;\sqrt{\pi} \tag{B.4a}$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2}H_n(q)\; q\; H_n(q)\; dq = 0 \tag{B.4b}$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2}H_n(q)\; q\; H_{n-1}(q)\; dq = 2^{n-1}\; n!\;\sqrt{\pi} \tag{B.4c}$$

c'est-à-dire :

$$\langle\varphi_n(x)|x|\;\varphi_{n+1}(x)\rangle = \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} x_0$$
$$\langle\varphi_n(x)|x|\;\varphi_{n-1}(x)\rangle = \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{1}{2}} x_0$$
$$\langle\varphi_n(x)|x|\;\varphi_n(x)\rangle = 0$$

Par ailleurs,

$$\frac{d\,G(q,s)}{d\,s} = 2(q-s)\;G(q,s) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(q)\frac{n\;s^{n-1}}{n!}$$

d'où

$$\sum_{n=0}^{\infty}\left[H_{n+1}(q)\frac{1}{n!}+\frac{2H_{n-1}(q)}{(n-1)!}-2q\frac{H_n(q)}{n!}\right]s^n = 0$$

c'est-à-dire

$$H_{n+1}(q) - 2q\;H_n(q) + 2n\;H_{n-1}(q) = 0 \tag{B.5}$$

pour toutes les valeurs de s.

Nous pouvons écrire en multipliant chaque terme de cette relation par $H_n(q)\ e^{-q^2}$,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(q)\ e^{-q^2} H_{n+1}(q)\ dq - 2\int_{-\infty}^{+\infty} q\ e^{-q^2} H_n(q) H_n(q)\ dq + 2n\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} H_n(q) H_{n-1}(q)\ dq = 0$$

Or l'orthogonalité des polynômes $H_n(q)$ impose

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(q)\ e^{-q^2} H_{n+1}(q)\ dq = \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(q)\ e^{-q^2} H_{n-1}(q)\ dq = 0$$

d'où l'on a bien

$$\langle \varphi_n(x)|x|\ \varphi_n(x)\rangle = |N_n|^2 x_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} H_n(q) H_n(q)\ q\ dq = 0$$

De la même manière, on obtient en multipliant cette relation par $H_n(q).q.e^{-q^2}$,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(q)\ q^2\ e^{-q^2} H_n(q)\ dq = (2n+1)2^{n-1}\ n!\ \sqrt{\pi}$$

d'où

$$\langle x^2\rangle = \langle \varphi_n(x)|x^2|\varphi_n(x)\rangle = |N_n|^2 x_0^3 \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(q) q^2 H_n(q)\ dq = \frac{2n+1}{2} x_0^2$$

En outre, on peut montrer de manière similaire que le seul élément de matrice non diagonal vaut :

$$\langle \varphi_n(x)|x^2|\varphi_{n'}(x)\rangle = \sqrt{(n+1)(n+2)}\frac{x_0^2}{2}\delta_{n',n+2} \tag{B.6}$$

Or

$$\langle p_x^2\rangle = 2m\left\{\varepsilon_n - \langle\frac{1}{2}m\ \omega^2 x^2\rangle\right\} = 2m\left\{\left(n+\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right\}\hbar\omega$$

d'où

$$\boxed{\langle \widehat{p_x^2}\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^*(x)\ \widehat{p_x^2}\ \varphi_n(x)\ dx = m\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}$$

Finalement, dans la représentation des coordonnées

$$\begin{aligned}\langle \varphi_n(x)|\widehat{p_x}|\varphi_n(x)\rangle &= \frac{\hbar}{i}\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^*(x)\left(\frac{d}{dx}\varphi_n(x)\right)\ dx \\ &= \frac{\hbar}{i}|N_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{q^2}{2}} H_n(q)\frac{d}{dq}\left(e^{-\frac{q^2}{2}} H_n(q)\right)\ dq \\ &= \frac{\hbar}{i}|N_n|^2\left\{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} H_n(q) H_n'(q)\ dq - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} q\ H_n(q) H_n(q)\ dq\right\}\end{aligned}$$

Or

$$\frac{d\,G(q,s)}{d\,q} = 2s\;G(q,s)$$

ou encore

$$\sum_{n=0}^{\infty} H_n'(q)\frac{s^n}{n!} = 2s\sum_{n=0}^{\infty} H_n(q)\frac{s^n}{n!}$$

c'est-à-dire

$$H_n'(q) = 2n\;H_{n-1}(q) \tag{B.7}$$

Cette dernière relation permet donc d'écrire

$$\boxed{\langle\widehat{p_x}|\rangle = \langle\varphi_n(x)|\widehat{p_x}\varphi_n(x)\rangle = 0}$$

II.10.3 Oscillateur harmonique : Relations utiles

Energie :

$$\boxed{\varepsilon_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega}$$

Fonction d'onde :

$$\varphi_n(x) = \left(\frac{1}{2^n\;n!\;\sqrt{\pi}\;x_0}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right)$$

orthonormée : $\langle\varphi_n(x)|\varphi_{n'}(x)\rangle = \delta_{nn'}$

Posons :

$$q = \frac{x}{x_0} \text{ avec } x_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\begin{aligned}
H_0(q) &= 1\\
H_1(q) &= 2q\\
H_2(q) &= 4q^2 - 2\\
H_3(q) &= 8q^3 - 12q\\
H_4(q) &= 16q^4 - 48q^2 + 12
\end{aligned}$$

De la fonction génératrice $G(s,q)$ des polynômes d'Hermite $H_n(q)$, avec

$$G(s,q) = e^{q^2-(s-q)^2} = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(q)\frac{s^n}{n!}$$

on déduit

$$H_n(q) = (-1)^n e^{q^2} \frac{d^n}{dq^n} \left(e^{-q^2}\right) \tag{B.8}$$

et les relations :

$$H_{n+1}(q) + 2n\ H_{n-1}(q) - 2q\ H_n(q) = 0 \tag{B.9a}$$

$$H'_n(q) = 2n\ H_{n-1}(q) \quad \left(H'_n(q) = \frac{d\ H_n(q)}{dq}\right) \tag{B.9b}$$

$$H_{n+1}(q) = 2q\ H_n(q) - H'_n(q) \tag{B.9c}$$

$$H_n(-q) = (-1)^n H_n(q) \tag{B.9d}$$

$$\langle \varphi_n(x)|\hat{x}|\ \varphi_{n+1}(x)\rangle = \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} x_0$$

$$\langle \varphi_n(x)|\hat{x}|\ \varphi_{n-1}(x)\rangle = \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{1}{2}} x_0 \quad \langle \varphi_n(x)|\hat{x}|\ \varphi_n(x)\rangle = 0$$

$$\frac{1}{2}\ m\omega^2 \langle \varphi_n(x)|\widehat{x^2}|\ \varphi_n(x)\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right) = \langle \varphi_n(x) \left| \frac{\widehat{p^2}}{2m} \right| \varphi_n(x)\rangle$$

II.11 Applications

II.11.1 Oscillateur harmonique et modes collectifs

Une application intéressante de la méthode algébrique pour l'étude de l'oscillateur harmonique est la quantification des modes collectifs.

Les phonons :
Les modes de vibration harmonique associés au déplacement $\vec{\xi}(\vec{r})$ des ions par rapport à leur position d'équilibre peuvent être quantifiés en introduisant les opérateurs de création $\hat{a}^+_{\vec{q},\ell}$ et de destruction $\hat{a}_{\vec{q},\ell}$ du ℓ^{e} mode caractérisé par une fréquence de vibration $\omega_\ell(q)$ et un vecteur d'onde $\vec{q}$. Le mouvement des ions peut alors être représenté par le hamiltonien

$$\widehat{H}_i = \sum_{\ell,\vec{q}} \left[\hat{a}^+_{\vec{q},\ell}\ \hat{a}_{\vec{q},\ell} + \frac{1}{2}\right] \hbar\omega_\ell(q)$$

dont les valeurs propres et les vecteurs propres sont respectivement donnés par :

$$E_i = \sum_{\ell,\vec{q}} \left(n_{q,\ell} + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_\ell(q)$$

et

$$|\Phi_i\rangle = \prod_\ell |n_{q,\ell}\rangle$$

avec

$$|n_{q,\ell}\rangle = \frac{(a^+_{\vec{q},\ell})^{n_{q,\ell}}}{\sqrt{n_{q,\ell}!}}|0\rangle$$

Il en résulte que le déplacement $\xi_{\vec{q},\ell}(\vec{r})$ relatif au mode ℓ s'écrit :

$$\vec{\xi}_{\vec{q},\ell}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\left(\frac{\hbar}{2\mu\,\omega_\ell(q)}\right)^{1/2} \hat{\varepsilon}_\ell \left\{\hat{a}_{\vec{q},\ell}\, e^{i(\vec{q}.\vec{r}-\omega_\ell(q)t)} + \hat{a}^+_{\vec{q},\ell}\, e^{-i(\vec{q}.\vec{r}-\omega_\ell(q)t)}\right\}$$

où N et μ sont respectivement le nombre d'ions et la masse réduite des ions de type A et B en vibration harmonique et $\hat{\varepsilon}_\ell$ est le vecteur de polarisation. Ainsi la relation de dispersion $\omega_\ell(q)$ sera différente pour les phonons acoustiques et les phonons optiques[62].
Les photons[63] :
Une autre application est la quantification du champ électromagnétique décrit par le champ électrique transverse

$$\widehat{E}_\perp(\vec{r},t) = i\sum_{\vec{q},\ell} E_\ell\, \hat{\varepsilon}_\ell \left\{\hat{a}_{\vec{q},\ell}\, e^{i(\vec{q}.\vec{r}+\omega_\ell(q)t)} + \hat{a}^+_{\vec{q},\ell}\, e^{-i(\vec{q}.\vec{r}+\omega_\ell(q)t)}\right\}$$

où E_ℓ est l'amplitude du mode ℓ, $\hat{\varepsilon}_\ell$ son vecteur de polarisation et $\omega_\ell(q) = c.q$ est la fréquence angulaire associée au mode (photon) et c est la vitesse de la lumière.
De même, on obtient pour le champ magnétique

$$\widehat{B}(\vec{r},t) = i\sum_{\vec{q},\ell} E_\ell \frac{\vec{q}\wedge\hat{\varepsilon}_\ell}{\omega_\ell} \left\{\hat{a}_{\vec{q},\ell}\, e^{i(\vec{q}.\vec{r}+\omega_\ell(q)t)} + \hat{a}^+_{\vec{q},\ell}\, e^{-i(\vec{q}.\vec{r}+\omega_\ell(q)t)}\right\}$$

et le vecteur potentiel transverse

$$\widehat{A}_\perp(\vec{r}) = \sum_{\vec{q},\ell} E_\ell \frac{\vec{\varepsilon}_\ell}{\omega_\ell} \left\{\hat{a}_{\vec{q},\ell}\, e^{i(\vec{q}.\vec{r}-\omega_\ell(q)t)} + a^+_{\vec{q},\ell}\, e^{-i(\vec{q}.\vec{r}-\omega_\ell(q)t)}\right\}$$

II.11.2 Questions de réflexion sur l'oscillateur harmonique linéaire

A l'instant $t = 0$, un oscillateur harmonique se trouve dans l'état

$$|\psi(0)\rangle = \sqrt{\frac{3}{7}}|1\rangle + \frac{2}{\sqrt{2}}|3\rangle$$

---

[62]Voir cours d'Etat condensé.

[63]Bibliographie : "Introduction aux Lasers et à l'Optique quantique", G. Grynberg, A. Aspect et C. Fabre.

1. Quelles sont les mesures possibles de l'énergie du système et leur probabilité respective ?
2. Déterminez l'énergie moyenne du système dans l'état $|\psi(0)\rangle$ en formulation matricielle.
3. Que pouvez-vous dire des niveaux d'énergie et fonctions d'onde d'une particule de masse m se déplaçant dans un potentiel $V(x)$ donné par :

$$V(x) = \infty \text{ si } x < 0 \text{ et } V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \text{ si } x > 0$$

II.11.3 Etat cohérent et distribution de Poisson

Un état cohérent, encore appelé “état de Glauber” est un état $|\alpha_\ell\rangle$ associé au mode collectif ℓ (phonon acoustique, phonon optique ou photon) qui est un état propre de l'opérateur $\hat{a}_\ell$ c.-à-d. satisfaisant à la relation :

$$\hat{a}_\ell|\alpha_\ell\rangle = \alpha_\ell|\alpha_\ell\rangle \tag{B.1}$$

L'opérateur $\hat{a}_\ell$ n'étant pas un opérateur hermitien, nous allons développer l'état $|\alpha_\ell\rangle$ dans la base orthonormale $|n\rangle$ ($\langle n'|n\rangle = \delta_{n,n'}$) de l'oscillateur harmonique dont les niveaux d'énergie sont

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

Nous pouvons donc écrire

$$|\alpha_\ell\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n|\alpha_\ell\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(\alpha_\ell)|n\rangle \tag{B.2}$$

et la relation (B.1) devient :

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n(\alpha_\ell)\sqrt{n}|n-1\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_\ell\, C_n(\alpha_\ell)|n\rangle$$

En posant $n = n + 1$, dans le membre de gauche de cette égalité, on obtient :

$$\sqrt{n+1}\, C_{n+1}(\alpha_\ell) = \alpha_\ell\, C_n(\alpha_\ell)$$

d'où

$$C_1 = \frac{\alpha}{\sqrt{1}}.C_0$$
$$C_2 = \frac{\alpha}{\sqrt{2!}}.C_1 = \frac{\alpha^2}{\sqrt{2!}}.C_0$$
$$C_n(\alpha_\ell) = \frac{\alpha_\ell^n}{\sqrt{n!}}.C_0$$

et finalement de (B.2)

$$|\alpha_\ell\rangle = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_\ell^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

où C_0 est déterminé pour la condition $\langle\alpha_\ell|\alpha_\ell\rangle = 1$.

1. Montrez que l'état de Glauber devient alors

$$|\alpha_\ell\rangle = e^{-\frac{|\alpha_\ell|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha_\ell)^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \tag{B.3}$$

ou encore

$$|\alpha_\ell\rangle = e^{-\frac{|\alpha_\ell|^2}{2}} e^{\alpha_\ell a^+} |0\rangle \tag{B.4}$$

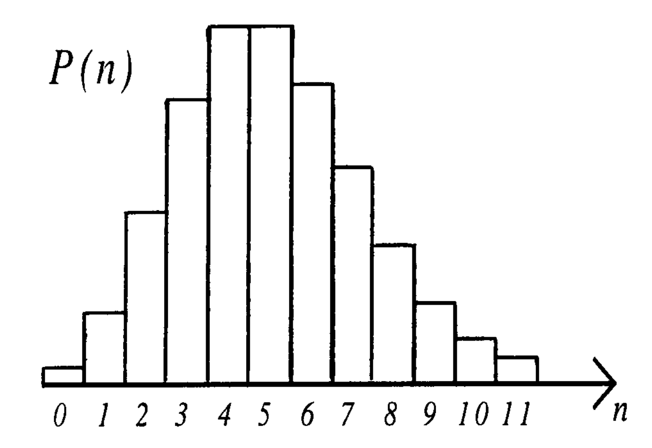
et que la probabilité de trouver comme mesure l'énergie $\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$ est donnée par

$$P_n = |\langle n|\alpha_\ell\rangle|^2 = e^{-\frac{1}{2}|\alpha_\ell|^2} \frac{(|\alpha_\ell|^\ell)^n}{n!} \tag{B.5}$$

avec

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1$$

La quantité P_n représente donc une distribution de Poisson.



Distribution de Poisson $P(n)$ avec $|\alpha_\ell|^2 = 5$

La relation (B.3) montre que l'état $|\alpha_\ell\rangle$ est une superposition d'états propres d'énergie $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_\ell$.
Supposons maintenant que le système se trouve dans l'état $|\alpha_\ell\rangle$ en $t=0$, l'évolution temporelle de cet état peut donc s'écrire

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{|\alpha_\ell|^2}{2}} \sum_{n_\ell=0}^{\infty} \frac{(\alpha_\ell)^n}{\sqrt{n_\ell!}}\, e^{-i(n_\ell+\frac{1}{2})\omega_\ell t}\, |n_\ell\rangle$$
$$|\psi(t)\rangle = e^{\frac{-i\omega_\ell t}{2}}\, e^{-\frac{|\alpha_\ell|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha_\ell\, e^{-i\omega_\ell t})^n}{\sqrt{n_\ell!}}\, |n_\ell\rangle$$

Nous constatons que $|\psi(t)\rangle$ est bien un état propre de $\hat{a}_\ell$ avec comme valeur propre $\alpha_\ell\ e^{-i\omega_\ell t}$. Un état cohérent garde donc son caractère au cours de son évolution temporelle mais avec une valeur propre $\alpha_\ell\ e^{-i\omega_\ell t}$ qui évolue au cours du temps.

2. Montrez que le nombre moyen de quanta (phonons, photons) dans l'état $|\psi(t)\rangle$ vaut :

$$\begin{aligned}\langle N_\ell\rangle &= \langle\psi(t)|a_\ell^+ .a_\ell|\psi(t)\rangle \\ &= |\alpha_\ell|^2\end{aligned}$$

qui correspond à la valeur maximum de la distribution P_n associé au ℓ e mode.
De même, on peut montrer que la variance $(\Delta N_\ell)^2$ vaut $|\alpha_\ell|^2$ c.-à-d. que les fluctuations $\Delta N_\ell = \sqrt{\langle N_\ell\rangle}$ sont d'autant plus importantes que $\langle N_\ell\rangle$ est grand mais que la valeur relative $\frac{\Delta N_\ell}{\langle N_\ell\rangle}$ tend alors vers zéro.
Nous savons que cette image purement corpusculaire de la lumière (ensemble de photons contenus dans l'état cohérent) n'est que partielle car cette description ne peut pas rendre compte du caractère ondulatoire de la lumière. Par contre, ce modèle permet parfaitement de prédire le nombre de photons contenus dans l'état cohérent tel que celui émis par un laser.

II.12 Applications complémentaires

II.12.1 Rappels

En mécanique classique non relativiste, l'énergie totale d'une particule ponctuelle se mouvant dans un champ de forces qui dérive d'un potentiel V, est la somme des énergies cinétique et potentielle :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

En mécanique quantique, nous devons remplacer la fonction H par un opérateur $\widehat{H}$. Cet opérateur doit être tel que l'énergie moyenne de la particule puisse s'écrire :

$$\langle E\rangle = \int \varphi^*(\vec{r})\ \widehat{H}\ \varphi(\vec{r})\ d\vec{r}$$

On a montré, au chapitre II, que ceci est possible si $\frac{p^2}{2m} + V(x)$ est remplacé par $\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$ avec $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ et $\hat{x} = x$.

L'équation de Schrödinger est alors l'équation aux valeurs propres E_n et fonctions propres φ_n associées à l'opérateur $\widehat{H}$:

$$\widehat{H}\varphi = E_n\varphi_n$$

L'objectif des exercices complémentaires qui seront abordés ici est de présenter des modèles physiques simples à une dimension qui permettent d'approfondir les notions de *densité de probabilité et de courant de probabilité.* Il sera utile de consulter les solutions de certaines équations différentielles exposées dans le chapitre I. De plus amples informations se trouvent dans le livre de E. Kamke "Differentialgleichungen" - Akademische Verlags - gesellschaft Geest u. Portig, Leipzig, 1959.

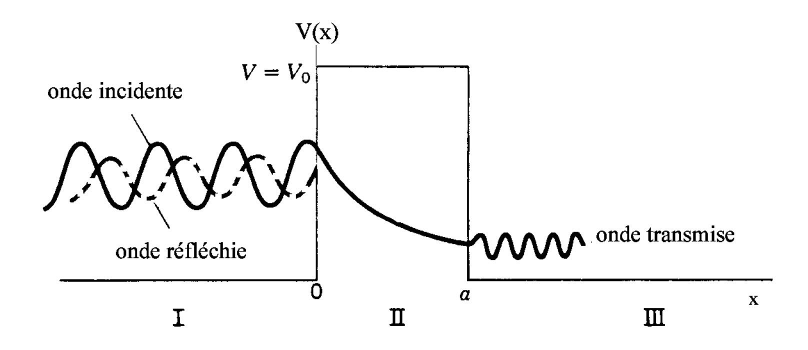
II.12.2 Le problème de la barrière

Une particule d'énergie E se déplace de $-\infty$ vers la droite et rencontre la barrière de potentiel $V = V_0$ (voir figure). Calculez la probabilité de réflexion et de transmission (pouvoir de réflexion et de transmission).

1. Si $E < V_0$:
   Classiquement, la particule ne peut franchir la barrière, car à cause de la conservation de l'énergie, il faut que :

$$E = V_0 + \frac{1}{2}m\ v^2 \rightarrow v = \sqrt{\frac{2(E - V_0)}{m}}$$

solution impossible pour la vitesse v de la particule



Barrière de potentiel de hauteur V_0 et de largeur a

Région	Equation de Schrödinger	Solution
I	$\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi_I = E\psi_I$	$\psi_I = A\, e^{ikx} + B\, e^{-ikx}$
II	$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V_0\right)\ \psi_{II} = E\psi_{II}$	$\psi_{II} = C\, e^{Kx} + D\, e^{-Kx}$
III	$\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi_{III} = E\ \psi_{III}$	$\psi_{III} = F\, e^{ikx}$

avec $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ $\qquad K = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$

Remarque : On a supposé que seule une onde incidente provenant de $-\infty$ se présente en $x = 0$; on ne peut donc avoir d'onde provenant de $+\infty$ au-delà de $x = a$.
Déterminons les constantes $B,\ C,\ D,\ F$ en fonction de l'amplitude A de l'onde incidente. Ceci peut être réalisé grâce aux conditions aux limites en $x = 0$ et $x = a$ (continuité de la densité de probabilité et du courant de probabilité).

$$\text{En } x = 0 \qquad \psi_I = \psi_{II} \qquad A + B = C + D \tag{B.1}$$

$$x = 0 \qquad \frac{\partial\psi_I}{\partial x} = \frac{\partial\psi_{II}}{\partial x} \qquad ik(A - B) = K(C - D) \tag{B.2}$$

$$x = a \qquad \psi_{II} = \psi_{III} \qquad C\, e^{Ka} + De^{-Ka} = Fe^{ika} \tag{B.3}$$

$$x = a \qquad \frac{\partial\psi_{II}}{\partial x} = \frac{\partial\psi_{III}}{\partial x} \qquad K(Ce^{Ka} - De^{-Ka}) = ik\ Fe^{ika} \tag{B.4}$$

$$\text{De (II.1) et (II.2)} \quad C = \frac{1}{2K}(\alpha A + \beta B) \qquad \alpha = K + ik \tag{B.5}$$

$$D = \frac{1}{2K}(\beta A + \alpha B) \qquad \beta = K - ik$$

$$\text{De (II.3) et (II.4)} \quad C = \frac{\alpha}{2K}e^{-\beta a}F \tag{B.6}$$

$$D = \frac{\beta}{2K}e^{-\alpha a}F$$

De (B.5) et (B.6) on déduit finalement $\frac{B}{A}$ et $\frac{F}{A}$.
La probabilité de transmission (réflexion) est proportionnelle au rapport des densités de courant j_{III} et j_I (j_{II} et j_I). Montrez que

$$j_I = \underbrace{Re}_{\text{partie réelle}} \left\{\frac{\hbar}{im}\psi_I^*\nabla\psi_I\right\} \equiv \underbrace{v_0}_{\textit{vitesse}}\ |A|^2$$

Il s'en suit que

$$\text{le pouvoir de transmission : } \tau = \left|\frac{F}{A}\right|^2 = \frac{1}{1 + \dfrac{V_0^2 \sinh^2 \ Ka}{4E(V_0 - E)}} \tag{B.7}$$

$$\text{le pouvoir de réflexion } \mathcal{R} = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \frac{1}{1 + \dfrac{4E(V_0 - E)}{V_0^2 \sinh^2 \ Ka}} \tag{B.8}$$

Conclusions

– Des équations (B.7) et (B.8), on déduit la loi de continuité : $\mathcal{R} + \tau = 1$.

– Alors que classiquement $\tau = 0$ et $\mathcal{R} = 1$ pour $E < V_0$, quantiquement il y a une probabilité de transmission à travers la barrière de potentiel ; c'est ce que l'on appelle "l'effet Tunnel". Remarquons que la probabilité de transmission décroît si Ka augmente, c.-à-d. qu'elle décroît de plus en plus vite si $E \ll V_0$ d'une part, et si a augmente, c.-à-d. si la barrière s'élargit, d'autre part.

  Pour $Ka \gg 1$, on peut développer $\sinh Ka$ et écrire :

$$\tau \simeq \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2Ka} = \frac{4\frac{K}{k}}{1 + \left(\frac{K}{k}\right)^2} e^{-2Ka}$$

  Il y a donc réflexion totale ($\tau \equiv 0$) seulement pour $a \to \infty$.

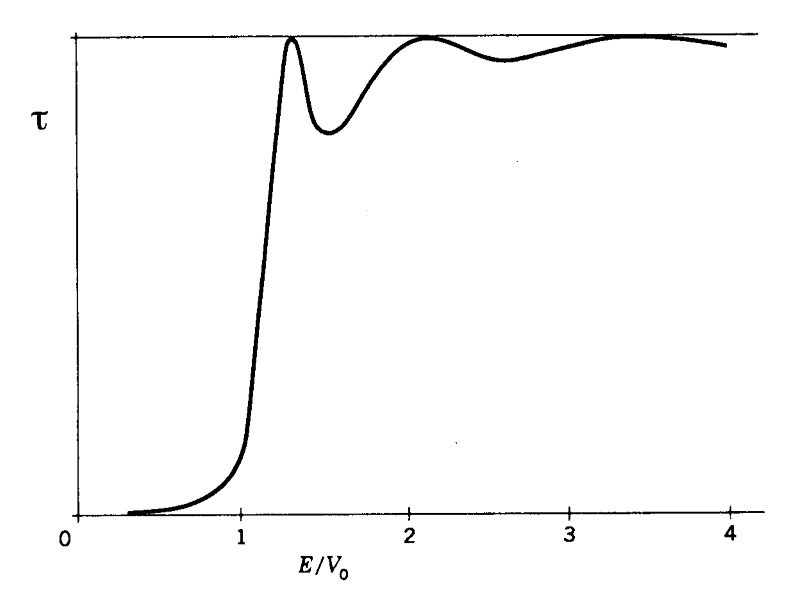
2. Si $E > V_0$:

   Dans ce cas, la mécanique classique fournit $\tau = 1$ et $\mathcal{R} = 0$. Quantiquement la résolution est similaire, sauf que maintenant

$$K = iK' = i\frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$$

   On a alors :

$$\mathcal{R} = \frac{1}{1 + \dfrac{4E(E - V_0)}{V_0^2 \sin^2 K'a}} \ ; \ \tau = \frac{1}{1 + \dfrac{V_0^2 \sin^2 K'a}{4E(E - V_0)}}$$



Pouvoir de transmission τ en fonction de l'énergie $\frac{E}{V_0}$ (ici $V_0 a^2 = \frac{40\hbar^2}{m}$)

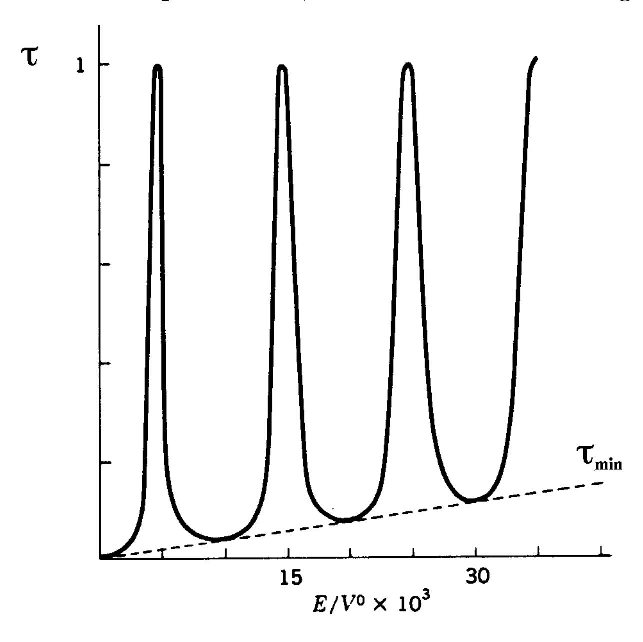
De nouveau $\tau + \mathcal{R} = 1$. τ est minimum en $K'a = (2n+1)\frac{\pi}{2}$. τ est maximum en $K'a = n\pi$ et oscille entre $\frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E}\frac{1}{(E - V_0)}} < \tau < 1$.

Les oscillations sont dues aux phénomènes d'interférence (caractère quantique) provoqué par l'existence d'ondes entrantes et réfléchissantes en $x = a$.
Dans le cas de la figure ci-dessus, a a été fixé tel que ($V_0\, a^2 = 40\hbar^2/2m$).

3. Si $V = -V_0$ d'où $E > V$, classiquement on a $\tau = 1$:

Par contre, quantiquement on est conduit au résultat $\tau = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2 \sin^2 K'a}{4E(E+V_0)}}$.

On voit donc que $\tau \to 0$ lorsque $E \to 0$, comme le montre la figure :



Graphique de τ pour a tel que $V_0 a^2 = 10^5\ (\frac{\hbar^2}{2m})$

Les minima de τ sont donnés par $\sin K'a = 1$ et valent $\tau_{\min} \simeq \dfrac{1}{1+\frac{1}{4\frac{E}{V_0}(1+\frac{E}{V_0})}} \sim 4\dfrac{E}{V_0}$.

Conclusions :

- Il y a des résonances piquées pour $K'a = n\pi$ qui sont d'autant plus piquées que $\frac{E}{V_0}$ est petit. Ces bandes de transmission sont caractéristiques d'une faible transmission qu'on appelle encore “résonances”.
- La largeur γ_i des raies augmente avec E/V_0.

II.12.3 Méthode de W.K.B. (Wentzel, Kramers et Brillouin)

Cette méthode permet d'obtenir une solution approchée de l'équation de Schrödinger. C'est une méthode semi-classique[64], qui a été développée pour la première fois dans le but de trouver une solution de l'équation d'onde

$$\nabla^2\phi + n^2(\vec{r})k_0^2\phi = 0 \tag{B.1}$$

rencontrée en *optique géométrique*, solution valable quand la *longueur d'onde* λ associée à l'onde lumineuse était *petite* par rapport aux dimensions caractéristiques (ouverture de la lentille, diamètre des trous de Young) de l'appareil utilisé.

[64]encore appelée approximation quasi-classique car elle consiste à négliger des termes en $\hbar^2$.

Dans le cas où l'indice de réfraction n =constante, la solution de (B.1) est évidemment :

$$\phi = A(k_0) e^{in\vec{k}_0.\vec{r}} \qquad \vec{k}_0 \text{ : vecteur d'onde}$$

Le but de la méthode est de trouver une solution valable lorsque le milieu est inhomogène. Dans ce cas, l'indice de réfraction dépend de la distance $\vec{r}$ tout comme dans l'équation de Schrödinger, qui est une équation analogue à (B.1), dans laquelle le potentiel V peut dépendre de la distance r, il suffit d'identifier

$$n^2(r) k_0^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2}(E - V) \tag{B.2}$$

$$\text{or} \qquad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad \text{d'où } k_0 \sim \frac{1}{\hbar}(2mE)^{1/2}$$

On en déduit :

$$n(r) \equiv \pm \left(1 - \frac{V}{E}\right)^{1/2} \tag{B.3}$$

Afin de lier les notions apprises dans le cours d'optique géométrique (telle que l'équation d'Eikonal) au cours de mécanique quantique (méthode W.K.B.), nous préférons exposer le point de vue de l'optique géométrique et faisons alors le raccord à l'aide des équations (B.2 et B.3).
En optique géométrique, on s'intéresse à généraliser le cas où n =constante en posant formellement

$$\phi = A(k_0, \vec{r}) e^{ik_0 S(\vec{r})} \tag{B.4}$$

A première vue cela ne fait que compliquer l'équation (B.1) car elle devient par substitution de (B.4) :

$$k_0^2 A(k_0, \vec{r}) \left[(\vec{\nabla} S)^2 - n^2\right] = 2ik_0 \left[\vec{\nabla} S.\vec{\nabla} A(k_0, \vec{r})\right] + ik_0 A(k_0 \vec{r}) \nabla^2 S + \nabla^2 A(k_0 \vec{r}) \tag{B.5}$$

Afin de simplifier la résolution de cette équation, on cherche alors une solution valable pour petits λ, c.-à-d. grands k_0, en partant de la série asymptotique :

$$A(k_0, \vec{r}) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m(\vec{r}) \, (ik_0)^{-m} \tag{B.6}$$

En identifiant les différentes puissances en k_0, se limitant aux trois premiers termes du développement (B.6) (approximation valable pour grands k_0), il vient :

$$\text{Termes en } k_0^{(0)} \; : 2\vec{\nabla}S.\vec{\nabla}A_1 + A_1\nabla^2 S = -\nabla^2 A_0 \tag{B.7}$$

$$\text{Termes en } k_0^{(1)} \; : \mathbf{2\vec{\nabla}S.\vec{\nabla}A_0 + A_0\nabla^2 S = 0} \tag{B.8}$$

$$\text{Termes en } k_0^{(2)} \; : (\vec{\nabla}\mathbf{S})^\mathbf{2} = \mathbf{n^2(\vec{r})} \tag{B.9}$$

Cette série d'équations couplées pourrait évidemment être poussée plus loin. Ici, nous nous limiterons aux deux équations ((II.8) et (II.9)) qui permettent déjà de fournir quelques aspects importants de la propagation de la lumière[65]. L'équation (II.9) est généralement appelée "équation de l'Eikonal" (Eikonal vient du grec "image") et S porte le nom de Eikonal.
Afin de simplifier l'écriture, nous nous limiterons aux problèmes à une dimension. La solution de (II.9) est alors :

$$S(x) = S(x_0) + \int_{x_0}^{x} n(x')dx' \tag{B.10}$$

tandis que, en multipliant la seconde (II.8) par A_0 on a :

$$\begin{aligned} A_0^2\nabla^2 S + 2A_0\nabla S\nabla A_0 &= \nabla(A_0^2\nabla S) = 0 \\ \text{c.-à-d.} \quad A_0^2\nabla S &= \text{constante} \\ \text{ou encore} \quad A_0^2\frac{\partial S}{\partial x} &= \text{constante} \end{aligned} \tag{B.11}$$

En transposant au cas de l'équation de Schrödinger

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0 \tag{B.12}$$

le développement (B.6) s'écrit

$$A(k_0, x) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m(x)\left[i\frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}\right]^{-m} \tag{B.13}$$

est essentiellement un développement en $(\hbar)^m$ et nous nous limitons ici aux termes indépendants de $\hbar$ (limite classique).

[65]Comme il a été démontré au cours d'optique, cela ne permet pas de décrire les effets de diffraction de la lumière.

En tenant compte de ((B.2)et (B.3)) et (B.10)

$$S(x) = S(x_0) \pm \int_{x_0}^{x} \left[1 - \frac{V(x')}{E}\right]^{1/2} dx' \tag{B.14}$$

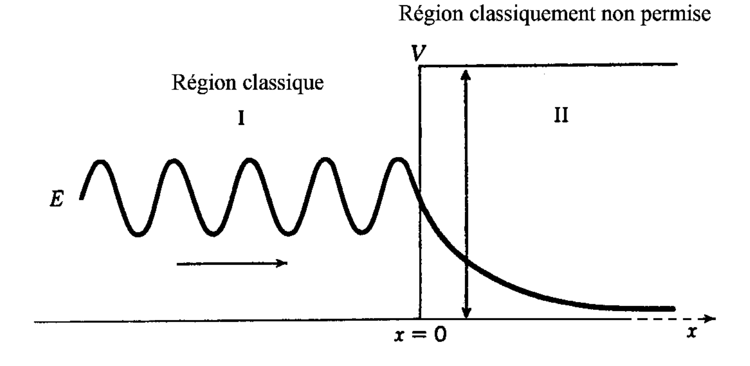
de signe $+(-)$ correspond à la propagation de l'onde vers la droite (vers la gauche). D'autre part, de (B.4)

$$\Psi = A_0 e^{i/\hbar (2mE)^{1/2} S}$$

et la relation (B.11) conduit à $A_0^2 \left[1 - \frac{V(x)}{E}\right]^{1/2}$ =constante
Finalement :

$$\Psi = \frac{1}{[2m(E-V)]^{1/4}} \left\{ \alpha \text{ exp. } \left[\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^{x} [2m(E-V)]^{1/2} dx'\right] + \beta \text{ exp. } \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^{x} [2m(E-V)]^{1/2} dx'\right] \right\} \tag{B.15}$$

II.12.4 Application de la méthode WKB à la marche de potentiel



Dans la région I, on a $E > V$. La solution (B.15) est donc du type oscillatoire. Classiquement, une particule d'énergie $E < V$ ne pourra pas traverser le mur en $x = 0$, tandis que quantiquement l'onde (B.15) devient en posant

$$[2m(E-V)]^{1/2} = i[2m(V-E)]^{1/2}$$

$$\Psi_{II} = \frac{1}{[2m(V-E)]^{1/4}} \left\{ \gamma \text{ exp. } \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{0}^{x} [2m(V-E)]^{1/2} dx'\right] + \delta \text{ exp. } \left[\frac{1}{\hbar} \int_{0}^{x} [2m(V-E]^{1/2} dx'\right] \right\} \tag{B.16}$$

La méthode n'est évidemment plus applicable lorsque $E \sim V$ c.-à-d.

$$\lambda = \frac{h}{[2m(E-V)]^{1/2}} \to \infty$$

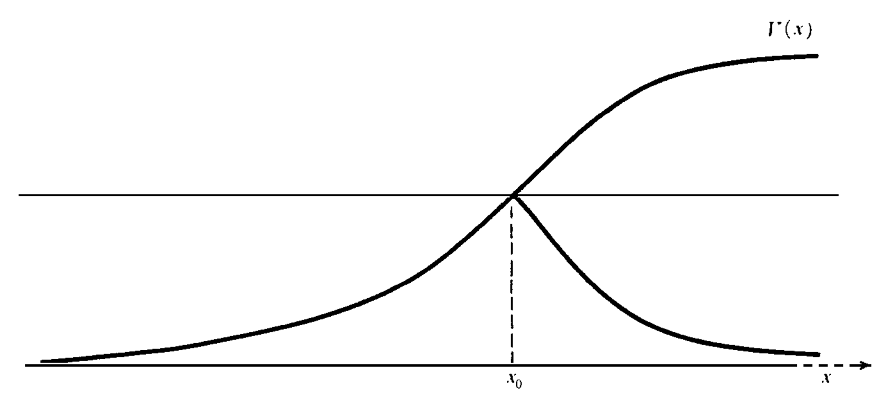
Cette difficulté a été résolue par Kramers en s'appuyant sur les propriétés des fonctions de Bessel d'ordre 1/3 (voir chapitre I).
En effet, dans le cas où le potentiel est du type

$$V(x) = \pm a(x-b) \tag{B.17}$$

(a et b étant deux constantes), on peut obtenir une solution exacte de l'équation de Schrödinger qui s'exprime à l'aide de fonctions de Bessel d'ordre 1/3 dont les développements asymptotiques en $x = \pm\infty$ sont bien connus[66].
Nous suggérons à l'étudiant d'établir ces solutions[67].
Dans le cas où le potentiel $V(x)$ *varie lentement* en fonction de x à l'endroit $x = x_0$ pour lequel

$$E = V(x_0)$$

qu'on appelle aussi "point de retour classique",



Potentiel variant lentement en $x = x_0$

on peut toujours se limiter au 2e terme du développement

$$V(x) = V(x_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=x_0} (x-x_0) + \dots \tag{B.18}$$

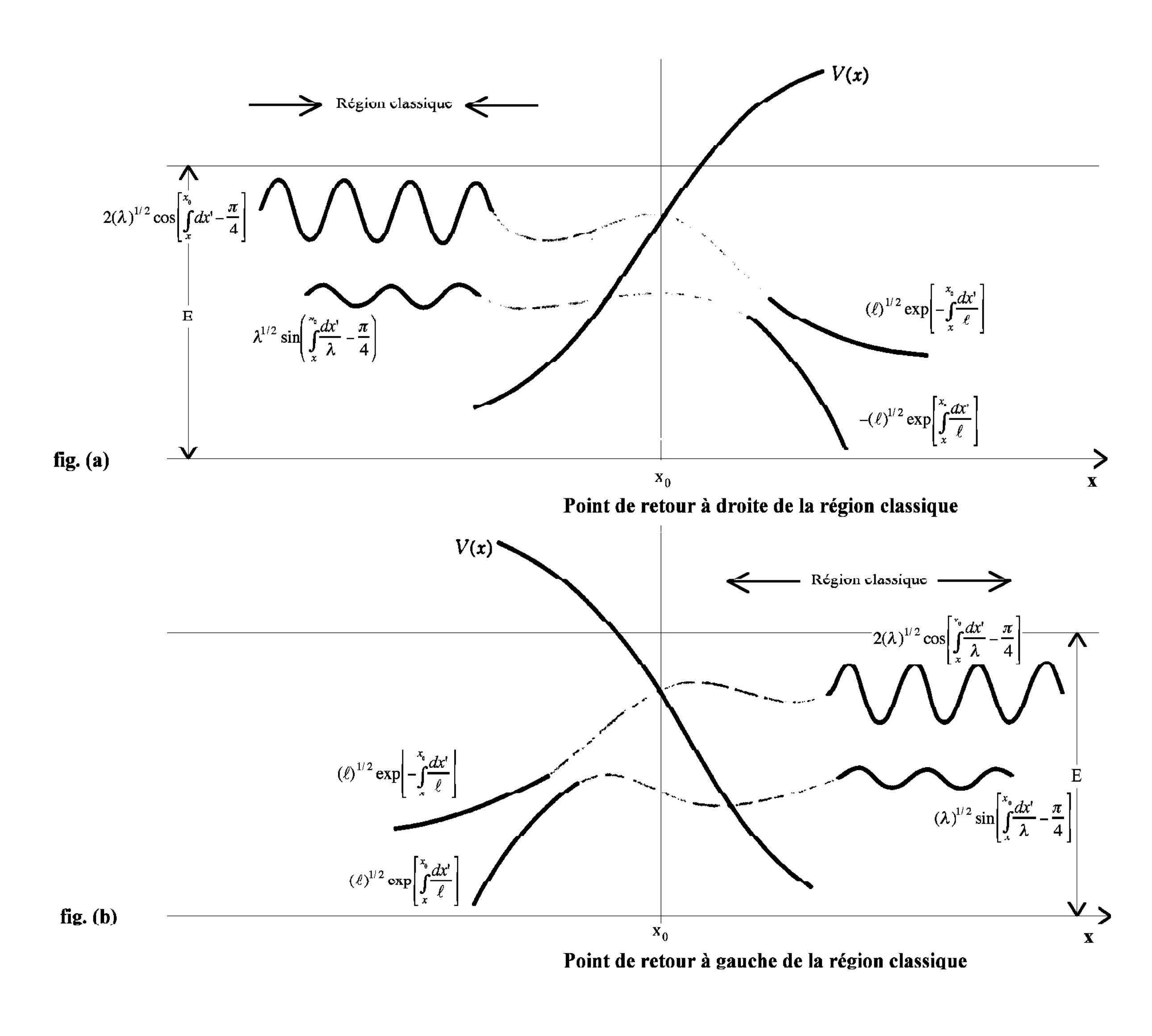
En conséquence, dans le cas où *le potentiel varie lentement*, on peut se servir des solutions exactes pour raccorder les solutions W.K.B. (II.15-II.16) de part et d'autre du point $x = x_0$ étant donné que loin de $x = x_0$ la solution exacte et les expressions du type WKB (II.15 ou II.16) doivent se confondre.

[66] Voir chapitre III ou Methods of Physics by Mathews and Walker.
[67] Cela pourra faire l'objet d'un travail personnel.

Un traitement détaillé des formules de connection que nous résumons ci-après peut être trouvé dans l'une des références suivantes :

- Kemble, Fundamental Principles of Quantum Mechanics, pp. 103-112 ;
- Bohm, Quantum Mechanics ;
- Persico, Fundamentals of Quantum Mechanics ;
- Phys. Rev. **70**, 607 (1946) ;
- Phys. Rev. **71**, 145 (1947) ;
- Rev. of Modern Physics **9**, 75 (1937).

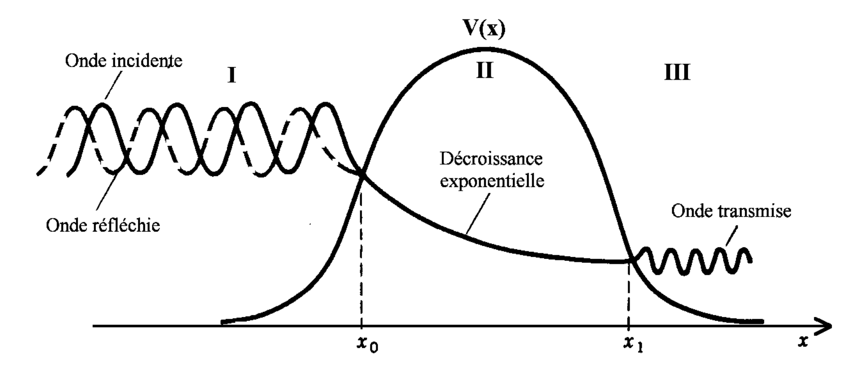
II.12.5 Méthode WKB : Formules de connection



$$\lambda = \frac{\hbar}{[2m(E-V)]^{1/2}} \qquad \ell = \frac{\hbar}{[2m(E-V)]^{1/2}}$$

II.12.6 Application de la méthode W.K.B. à une barrière de potentiel

Appliquer la méthode W.K.B. au calcul du coefficient de transmission d'une barrière de potentiel similaire à celle de l'exercice résolu précédent mais variant assez lentement en fonction de x (voir Figure).



Barrière de potentiel variant lentement en fonction de x

Calculons d'abord la densité de courant dans III.
Dans cette région $E > V(x)$. D'autre part, du point de vue physique, nous nous attendons seulement à une onde sortante en III qui est dès lors du type

$$\Psi_{III} = A(\lambda)^{1/2}\exp\left[\int_{x_1}^{x}\frac{dx}{\lambda} - \frac{\pi}{4}\right]$$

Le facteur $A\ e^{-i\pi/4}$ a été ajouté pour la simplicité des calculs. Ce facteur ne peut influencer le résultat final car nous nous intéressons à $|A|^2$. On peut encore écrire Ψ_{III} sous la forme

$$\Psi_{III} = A(\lambda)^{1/2}\left[\cos\left(\int_{x_1}^{x}\frac{dx'}{\lambda} - \frac{\pi}{4}\right) + i\sin\left(\int_{x_1}^{x}\frac{dx}{\lambda} - \frac{\pi}{4}\right)\right]$$

En vertu des formules de connection, Ψ_{II} s'écrit donc

$$\Psi_{II} = \frac{A}{2}(\ell)^{1/2}\exp\left\{-\int_{x}^{x_1}\frac{dx'}{\ell}\right\} - i\ A(\ell)^{1/2}\exp\left\{\int_{x}^{x_1}\frac{dx'}{\ell}\right\}$$

La solution Ψ_I est alors obtenue en introduisant le point x_0 dans Ψ_{II}
On a :

$$e^{-\int_{x}^{x_1}\frac{dx'}{\ell}} = e^{-\left\{\int_{x}^{x_0}\frac{dx'}{\ell} + \int_{x_0}^{x_1}\frac{dx'}{\ell}\right\}} = e^{-\int_{x_0}^{x_1}\frac{dx'}{\ell}}\, e^{\int_{x_0}^{x}\frac{dx'}{\ell}}$$

de même

$$e^{-\int_{x}^{x_1}\frac{dx'}{\ell}} = e^{\left\{\int_{x_0}^{x_1}\frac{dx'}{\ell} + \int_{x}^{x_0}\frac{dx'}{\ell}\right\}} = e^{\int_{x_0}^{x_1}\frac{dx'}{\ell}}\, e^{-\int_{x_0}^{x}\frac{dx'}{\ell}}$$

En posant $\gamma = e^{\displaystyle\int_{x_0}^{x_1} \frac{dx'}{\ell}}$

$$\Psi_{II} = \frac{A}{2}\frac{(\ell)^{1/2}}{\gamma}\exp\left[\int_{x_0}^{x} \frac{dx'}{\ell}\right] - i\, A\gamma(\ell)^{1/2}\exp\left[-\int_{x_0}^{x} \frac{dx'}{\ell}\right]$$

et par les formules de connection :

$$\Psi_I = -\frac{A}{2}\frac{(\lambda)^{1/2}}{\gamma}\sin\left[\int_{x}^{x_0} \frac{dx'}{\lambda} - \frac{\pi}{4}\right] - 2i\, A\gamma(\lambda)^{1/2}\cos\left[\int_{x}^{x_0} \frac{dx'}{\lambda} - \frac{\pi}{4}\right]$$

ou encore en séparant l'onde incidente de l'onde réfléchie :

$$\Psi_I = i\, A(\lambda)^{1/2}\left[\frac{1}{4\gamma} - \gamma\right]\, e^{i\left[\int_x^{x_0} \frac{dx'}{\lambda} - \frac{\pi}{4}\right]} - i\, A(\lambda)^{1/2}\left[\frac{1}{4\gamma} + \gamma\right]\, e^{-i\left[\int_x^{x_0} \frac{dx'}{\lambda} - \frac{\pi}{4}\right]}$$

Le coefficient de transmission étant par définition le rapport entre le courant transmis et le courant incident, on a

$$\tau = \frac{1}{\left|i\gamma + \frac{1}{4i\gamma}\right|^2} = \frac{1}{\gamma^2 + \frac{1}{16\gamma^2} + \frac{1}{2}}$$

Dans la plupart des cas, la barrière est assez large pour que

$$\gamma^2 \gg \frac{1}{2}$$

ce qui conduit à

$$\tau \simeq \frac{1}{\gamma^2} = e^{-2\int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{\ell}}$$

avec

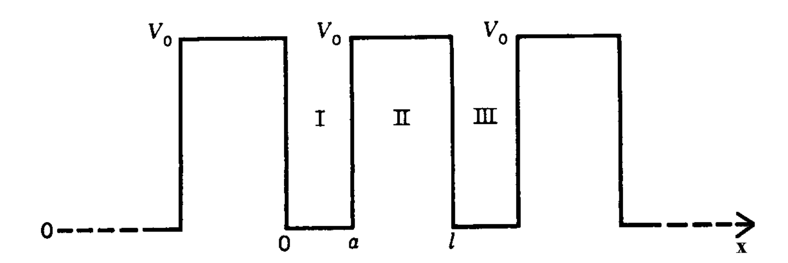
$$\ell = \frac{\hbar}{[2m(V-E)]^{1/2}}$$

Rappelons que dans le cas du problème précédent on avait

$$\tau \simeq e^{-2\int_0^a \frac{[2m(V_0-E)]^{1/2}}{\hbar}} = e^{-2Ka}$$

Nous voyons donc qu'à part le coefficient $\frac{16E(V_0-E)}{V_0^2}$ qui est d'ailleurs voisin de 1 dans la plupart des cas, la méthode W.K.B. fournit l'élément prédominant par le facteur e^{-2ka} qui varie fortement pour les grandes valeurs de a.

II.12.7 Modèle de Bloch-Floquet



Potentiel périodique

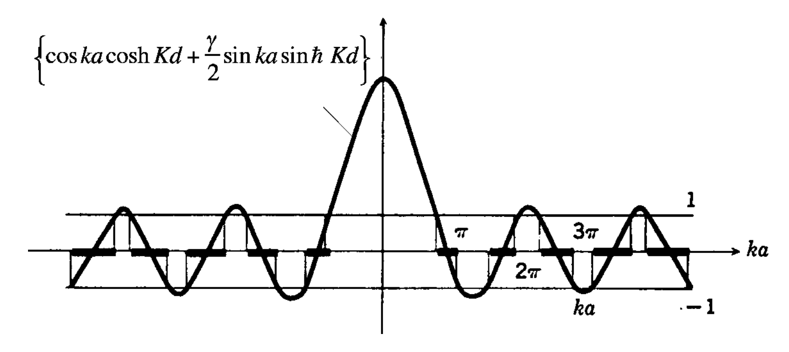
Ce potentiel a été originalement traité par Kroning et Penney et satisfait à la condition de périodicité $V(x+\ell)=V(x)$.
Suggestions : Aux conditions aux limites en $x=a$ et $x=\ell$, on ajoute la condition $\Psi(x+\ell)=\lambda\Psi(x)$ qui est une conséquence de la périodicité du potentiel. On obtient alors pour λ

$$\lambda = \frac{1}{2}\{(2\cos ka\cos\hbar Ka+\gamma\sin ka\sin\hbar Kd) \pm i[4-(2\cos ka\cos\hbar Ka+\sin ka\sin\hbar Kd)^2]^{1/2}\}$$

Du fait de la périodicité, la probabilité de présence d'une particule dans I ou II doit être la même $|\Psi(x+\ell)|^2=|\Psi(x)|^2$ et $|\lambda|=1$ d'où $|\cos ka\cos\hbar Kd+\frac{\gamma}{2}\sin ka\sin\hbar Kd|<1$

$$k=\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \qquad K=\left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)\right]^{1/2} \qquad \gamma=\left[(K^2-k^2)/Kk\right]$$

Ceci donne lieu à des régions de k interdites ou énergies interdites (régions de k permises ou bandes d'énergie permises).



Solutions du modèle de Bloch-Floquet : les traits en gras indiquent les valeurs permises pour ka (bandes d'énergie permises). La notion de bandes d'énergie permises ou interdites pour les électrons dans un cristal a été d'une importance capitale pour comprendre les propriétés des métaux, semiconducteurs et isolants.

II.12.8 Exercices de compréhension

Exercice 1

Soit le puits de potentiel $V(x) = -\frac{V_0}{ch^2(\frac{x}{a})}$.

1. Dessiner ce puits de potentiel et montrer que pour une valeur convenable de λ, la fonction

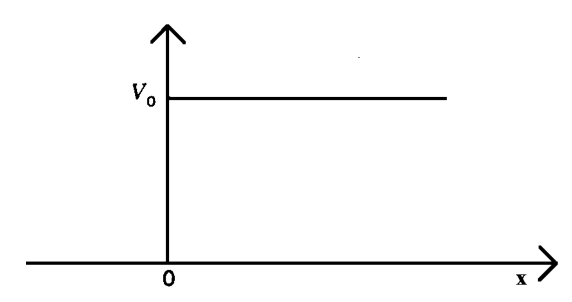
$$\Psi = ch^{\lambda}\left(\frac{x}{2}\right)$$

est une solution de l'équation de Schrödinger. Quel est le niveau d'énergie correspondant ?

2. Donner une valeur approchée de ce niveau lorsque V_0 est petit.
3. Donner une approximation à 2 termes lorsque V_0 est grand.
4. Quand V_0 est grand, il est clair que la particule reste au voisinage du fond du puits (du moins si la particule ne subit pas de contrainte extérieure) ; il est alors légitime de remplacer celui-ci par un puits d'oscillateur harmonique. Montrer que cette approximation équivaut à celle de la question précédente.

Exercice 2

Etudier le comportement quantique d'une particule dans le potentiel



Porter τ et $\mathcal{R}$ en fonction de $\frac{E}{V_0}$.
Application

(a) $E = 10\text{eV}$ (b) $E = 2\text{eV}$
$V_0 = 2\text{eV}$ $V_0 = 10\text{eV}$

Exercice 3

Etudier le problème à une dimension posé par le mouvement d'une particule soumise au potentiel

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } -a < x < a \\ V_0 & \text{pour } x < -a \quad \text{et} \quad x > a \end{cases}$$

Rechercher les états liés (lorsque $E < V_0$)

1. dans le cas où V_0 est infini ;
2. lorsque V_0 est fini.

Exercice 4

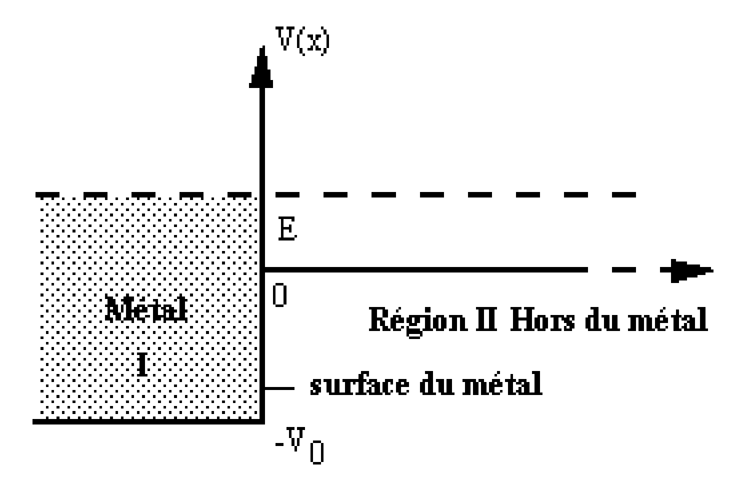
Une particule de masse m est soumise au potentiel central

$$V(r) = \begin{cases} V_0 & \text{pour } r < R \\ 0 & \text{pour } r < R \end{cases}$$

1. A partir de quelle valeur de V_0 apparaît-il un niveau lié S ?
   Suggestion : Ecrire le hamiltonien en coordonnées sphériques et partir de la solution $\Psi(r,\theta,\varphi) = \frac{\varphi(r)}{r} Y_\ell^m(\theta,\varphi)$.
2. Donner une expression analytique approchée de ce niveau valable lorsque V_0 est peu supérieur à ce seuil.
3. Evaluer V_0 en eV pour un système composé d'un deutéron (d'un proton et d'un neutron) si $R = 2\ 10^{-13}$cm.

Exercice 5

Dans l'étude de l'émission des électrons par les métaux, il faut tenir compte du fait que les électrons ayant une énergie suffisante pour quitter le métal pourraient être réfléchis par la "paroi intérieure" du métal. Considérons un modèle à une dimension avec un potentiel $V(x)$ représenté à la figure ci-dessous.



Modèle du Jellium

Déterminer le coefficient de réflexion à la surface du métal pour un électron d'énergie $E > 0$.

$$\text{Application : } V_0 = 10 \text{ eV}$$
$$E = 0.1 \text{ eV}$$

Exercice 6

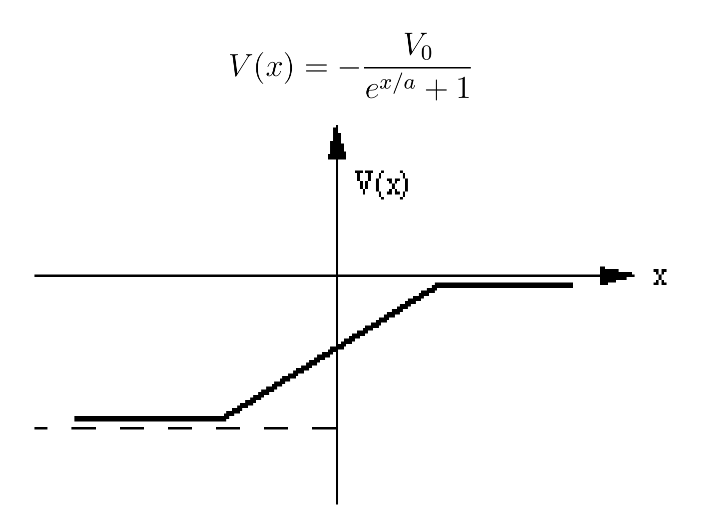
Etudier l'oscillateur harmonique tridimensionnel.

1. Quels sont les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique tridimensionnel isotrope et quelles sont leurs multiplicités respectives ?
2. Classer les états correspondant aux 3 premiers niveaux selon leur moment angulaire.
   Suggestion : Utiliser d'abord les coordonnées rectangulaires.

Exercice 7

Dans le problème 5, il était supposé que le potentiel varie brusquement à la surface du métal. Dans un métal réel, ce changement de potentiel s'opère d'une manière continue dans un domaine de l'ordre de la distance interatomique ($3\ 10^{-8}$cm) dans le métal. On décrit alors ce potentiel par la fonction

$$V(x) = -\frac{V_0}{e^{x/a} + 1}$$



1. Déterminer le coefficient de réflexion d'un électron d'énergie $E > 0$.
   Suggestion : Faire le changement de variables $y = -e^{-x/a}$.
2. Etudier le cas $E < 0$ mais $|E| < |V_0|$.
3. Comparer avec la méthode W.K.B.

Exercice 8

Montrer comment la méthode W.K.B. permet d'obtenir les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique linéaire dont l'énergie potentielle vaut : $V(x) = \frac{1}{2}k\ x^2$.

Si, au contraire, le potentiel vaut

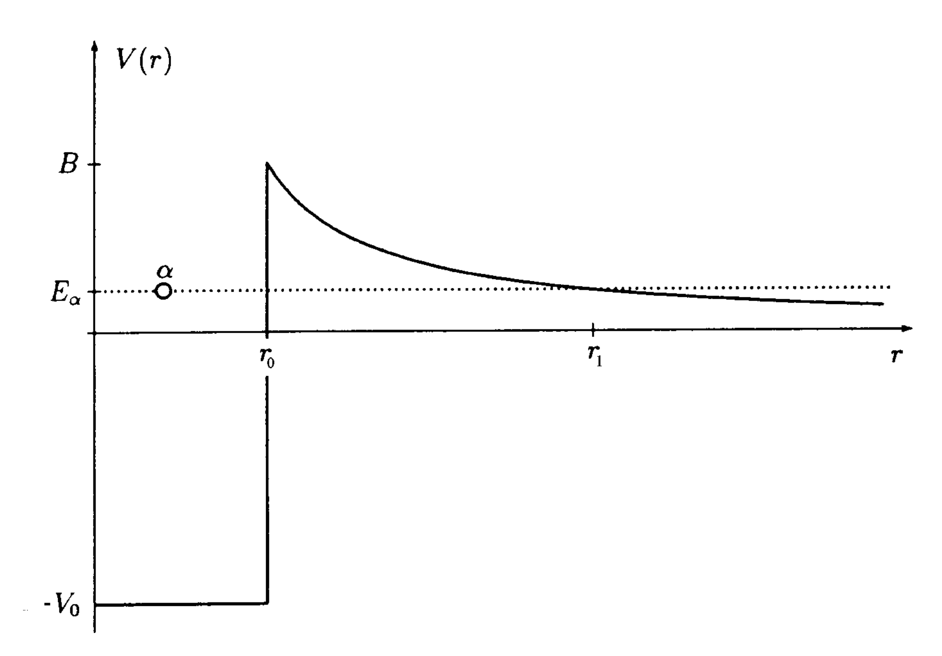
$$V(x) = \frac{k}{2}(|x| - a)^2$$

Utiliser la méthode W.K.B. pour déterminer les niveaux d'énergie

$$1) \text{ Si } E > \frac{1}{2}k\, a^2$$
$$2) \text{ Si } E < \frac{1}{2}k\, a^2$$

Exercice 9

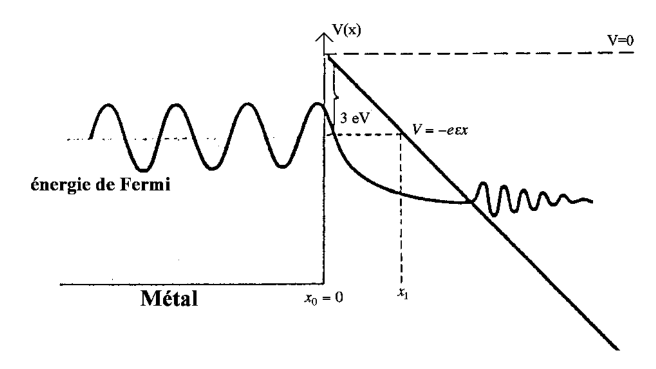
Utiliser la méthode W.K.B. pour calculer la pénétrabilité T (facteur de transmission) d'une particule γ d'énergie E_α à travers la barrière nucléaire.



1. Application au noyau d'uranium U^{228} $r_0 = 2\ 10^{-13}\ Z^{1/3}$ (cm)
   $Z = 92$; $E_\alpha = 6.67$ MeV; $m_\alpha = 6.655\ 10^{-27}$ kg
2. Sachant que la féquence d'oscillation de la particule dans le puits de potentiel nucléaire est de $1/T = 10^{-21}\text{sec}^{-1}$, calculer la durée de vie τ du noyau U^{228}, qui est inversement proportionnelle à la probabilité d'émission de la particule.

Exercice 10 : Effet Schottky

Calculer à l'aide de la méthode W.K.B. le courant d'émission froide pour un potentiel de surface de 3 eV et des valeurs du champ électrique de 10^3, 10^4, 10^5 V/cm appliqué à la surface du métal (voir figure).



On suppose que 10^{28} électrons de conduction du métal arrivent par cm^2. sec.

Exercice 11 : Probabilité de présence et courant de probabilité

1. Une particule se déplaçant en ligne droite [dans l'intervalle $(0, \infty)$] est décrite par la fonction d'onde

$$\Psi(x) = c\,\frac{1 + ix}{1 + ix^2}$$

Montrez que le coefficient de normalisation vaut

$$c = \frac{\sqrt{2}}{(\pi)^{1/2}}$$

Dessinez la probabilité de présence de la particule en fonction de sa position x.

2. L'état du système est décrit par la fonction d'onde

$$\psi(x) = \frac{c}{(a^2 + x^2)^{1/2}}$$

dans l'intervalle $0 \to a$.
Déterminez $\langle x \rangle$ et $(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$.
Dessinez $\rho(x) = |\Psi(x)|^2$ et discutez les résultats.

3. La fonction d'onde de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène vaut

$$\varphi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}}\, e^{-r/a_0}$$

où a_0 est le rayon de Bohr.
Déterminez la densité de probabilité dans la représentation des impulsions : $|\varphi_0(p)|^2 4\pi\, p^2\, dp = \rho(p)dp$ et comparez celle-ci à la densité de probabilité $\rho(r)dr = |\varphi_0(r)|^2 4\pi\, r^2\, dr$ dans l'espace des coordonnées.

Réponses :

$$\rho(p)dr = 4\left(\frac{r}{a_0}\right)^2 \frac{e^{-2r/a_0}}{a_0}\, dr$$
$$\rho(p)dp = \frac{32}{\pi}\left(\frac{a_0 p}{\pi}\right)^2 \frac{a_0}{\hbar} \frac{dp}{[1+\left(\frac{a_0 p}{\hbar}\right)^2]}$$

4. En s'appuyant sur l'équation de continuité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}\, \vec{j} = 0$$

liant la densité de probabilité

$$\rho = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$$

au courant de probabilité

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m}\{\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi\}$$

montrez que $\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = \text{constante}$

5. Montrez que la densité de courant associée au paquet d'onde

$$\Psi(x) = N\, e^{-(x-x_0)^2/2\lambda^2} e^{ik_0 x}$$

vaut

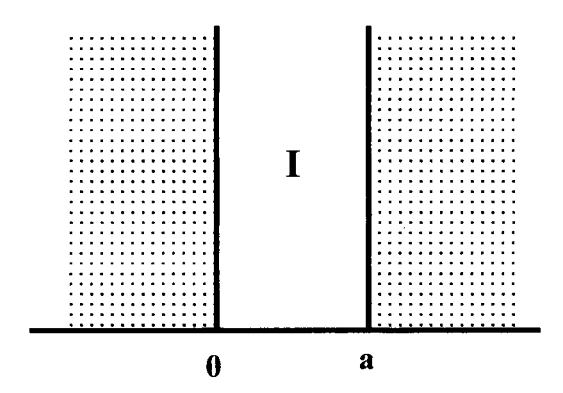
$$j = \frac{\hbar k_0}{m} . \frac{e^{-(x-x_0)^2/\lambda^2}}{\sqrt{\pi}\lambda}$$

II.13 Exercices de révision résolus

II.13.1 Particule dans un puits de potentiel infini

On considère une particule dans un puits de potentiel infiniment profond

$$\begin{aligned} V(x) &= \infty && \text{pour } x < 0 \\ &= 0 && \text{pour } 0 \leq x \leq a \\ &= \infty && \text{pour } x > a \end{aligned}$$



Puits de potentiel infini

Déterminer les niveaux d'énergie E_n et les fonctions propres $\varphi_n(x)$ caractérisant l'état de la particule dans la région I.

Réponse : La fonction d'onde $\varphi(x)$ est solution de l'équation de Schrödinger

$$\widehat{H}\varphi(x) = E\ \varphi(x)$$
$$\text{avec } \widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

avec les conditions aux limites $\varphi(0) = 0$; $\varphi(a) = 0$ résultant des conditions physiques $|\varphi(x < 0)|^2 = |\varphi(x > a)|^2 = 0$.

Dans le domaine I, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + E\right)\varphi = 0$$

On peut aisément vérifier que la fonction

$$\varphi(x) = A\cos\alpha x + B\sin\alpha x$$

satisfait à cette équation (ici $\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$)

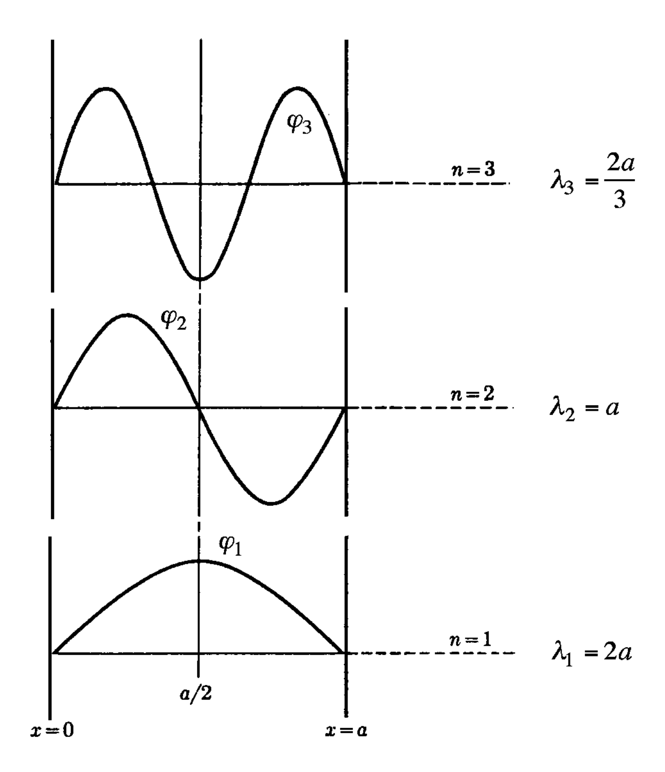
$$\begin{array}{rcc} \text{Or comme } \varphi(0) = 0 & \text{on a} & A = 0 \\ \text{et } \varphi(a) = 0 & \text{impose} & \alpha_n a = n\pi \end{array}$$

d'où

$$E_n = \frac{\hbar^2\alpha_n^2}{2m} = n^2\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$$

et

$$\varphi_n(x) = B\sin\frac{n\pi}{a}x$$



Energies discrètes et fonctions d'onde des trois premiers états de la particule

B est déterminé en imposant que les fonctions $\varphi_n(x)$ doivent être normées :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x^*)\, \varphi_n(x)\, dx \equiv 1$$

$$|B|^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{|B|^2}{2} \int_0^a \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a}\right) dx$$

$$= \frac{|B|^2}{2} a$$

$$\text{d'où } \varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \text{ pour } 0 \leq x \leq a$$

$$= 0 \text{ pour } x < 0 \qquad \text{et} \qquad x > a$$

On peut encore écrire

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{\lambda_n}$$

en associant une longueur d'onde $\lambda_n = \frac{2a}{n}$ à la particule.

Les niveaux E_n se ressèrent ; les états discrets deviennent un continuum et l'on rencontre la situation classique

1. Si n est très grand
2. Si $ma^2 >> \hbar^2$

Exemple :

1. Une particule de 1gr avec R=1cm

$$m.a^2 >> \hbar^2$$

2. Un électron dans un atome ($m = 10^{-27}$gr $\qquad R = 10^{-8}$cm)

$$m_e a^2 << \hbar^2$$

Observables et résultats de mesure :

1. Mesure de l'impulsion $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$

$$\hat{p}_x\ \varphi_n(x) = -i\hbar\frac{n\pi}{a}\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\frac{n\pi x}{a} \neq a\ \varphi_n(x)$$

d'où $\varphi_n(x)$ n'est pas fonction propre de $\hat{p}_x$; autrement dit, une mesure de p_x ne donnera pas une valeur précise a_n mais une série de mesures fournira la valeur moyenne quantique :

$$\langle\hat{p}_x\rangle = \frac{\int_0^a \varphi_n^*(x)\hat{p}_x\varphi_n(x)\ dx}{\int_0^a \varphi_n^*(x)\varphi_n(x)\ dx} = -\frac{2}{a}\ i\hbar\ \frac{n\pi}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}.\cos\frac{n\pi x}{a}\ dx$$

Or

$$\sin\frac{n\pi x}{a}.\cos\frac{n\pi x}{a} = \frac{1}{2}\sin\frac{2n\pi x}{a}$$

d'où

$$\langle\hat{p}_x\rangle = 0$$

2. Montrez que

$$\varphi_n(x) = c_1\varphi_1(x) + c_2\varphi_2(x)$$

avec

$$\hat{p}_x\ \varphi_1(x) = \frac{n\pi}{a}\hbar\ \varphi_1(x)$$

et

$$\hat{p}_x\ \varphi_2(x) = -\frac{n\pi}{a}\hbar\ \varphi_2(x)$$

Réponses :

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \frac{e^{\frac{in\pi x}{a}} - e^{-\frac{in\pi x}{a}}}{2i}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{e^{\frac{in\pi x}{a}}}{i\sqrt{a}} - \frac{e^{-\frac{in\pi x}{a}}}{i\sqrt{a}}\right)$$

d'où

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

et

$$\varphi_1(x) = \frac{e^{\frac{in\pi x}{a}}}{i\sqrt{a}} \qquad ; \qquad \varphi_2(x) = \frac{e^{-\frac{in\pi x}{a}}}{i\sqrt{a}}$$

et l'on vérifie aisément que

$$\hat{p}_x\ \varphi_1(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\frac{e^{\frac{in\pi x}{a}}}{i\sqrt{a}} = \hbar\ \frac{n\pi}{a}\ \varphi_1(x)$$

de même que

$$\hat{p}_x\ \varphi_2(x) = -\hbar\ \frac{n\pi}{a}\ \varphi_2(x)$$

Nous constatons que la probabilité de trouver la valeur $\hbar\ \frac{n\pi}{a}$ pour p_x est donnée par

$$|\langle\varphi_1(x)|\varphi_n(x)\rangle|^2$$

En effet :

$$
\begin{aligned}
\langle\varphi_1(x)|\varphi_n(x)\rangle &= \int_0^a dx\, \frac{e^{-\frac{in\pi x}{a}}}{-i\sqrt{a}} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{n\pi x}{a} \\
&= \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a dx\, \frac{i\, e^{-\frac{in\pi x}{a}}}{\sqrt{a}} \left(\frac{e^{\frac{in\pi x}{a}} - e^{-\frac{in\pi x}{a}}}{2i} \right) \\
&= \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{1}{2\sqrt{a}} \int_0^a dx\, \left(1 - e^{-\frac{2in\pi x}{a}} \right) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}
\end{aligned}
$$

d'où la probabilité de trouver $\frac{\hbar n\pi}{a}$ pour p_x vaut

$$
|\langle\varphi_1(x)|\varphi_n(x)\rangle|^2 = \frac{1}{2}
$$

3. Calculez $\langle\hat{x}\rangle$; $\langle\Delta x^2\rangle$; $\langle\hat{p}_x\rangle$; $\langle\Delta p_x^2\rangle$; $\langle\Delta E^2\rangle$.
   Réponses :

$$
\begin{aligned}
\langle\hat{x}\rangle &\equiv \bar{x} = \frac{a}{2} \\
\langle\hat{p}_x\rangle &\equiv \bar{p}_x = 0 \\
\langle\Delta x^2\rangle &= \langle(x - \langle x\rangle)^2\rangle = \int_0^a dx\, \varphi_n^*(x)(x - \langle x\rangle)^2 \varphi_n(x) \\
&= \frac{a^2}{16} \left\{ 1 - \frac{6}{(n\pi)^2} \right\} \\
\langle\Delta p_x^2\rangle &= \langle(\hat{p}_x - \langle p_x\rangle)^2\rangle = \int_0^a dx\, \varphi_n^*(x)\hat{p}_x^2\, \varphi_n(x) = \hbar\frac{n^2\pi^2}{a^2} \\
\langle\Delta E^2\rangle &= \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = 0
\end{aligned}
$$

4. Montrez que pour un état d'excitation élevé de la particule ($n >>$) l'écart quadratique moyen $\langle\Delta x^2\rangle$ se ramène à sa valeur classique.
   Réponses : La valeur classique est donnée par :

$$
\bar{\Delta x^2} = \frac{1}{2} \int_0^a \left(x - \frac{a}{2} \right)^2 = \frac{a^2}{12}
$$

Or, de 3)

$$\lim_{n\to\infty}\langle\Delta x^2\rangle = \lim_{n\to\infty}\frac{a^2}{12}\left(1-\frac{6}{n^2\pi^2}\right) = \frac{a^2}{12}$$

5. Interprétez la relation d'incertitude de Heisenberg entre $\hat{x}$ et $\hat{p}_x$.
Réponse : de 3)

$$\Delta x.\Delta p_x = \sqrt{\langle\Delta x^2\rangle.\langle\Delta p_x^2\rangle} = \frac{\hbar n\pi}{a}.\frac{a}{2\sqrt{3}}\left(1-\frac{6}{n^2\pi^2}\right)^{1/2}$$

$$\text{pour } n=1 \qquad \Delta x.\Delta p_x \sim 0.57\hbar \sim \frac{\hbar}{2}$$

D'où classiquement ($n >>$) :

$$\Delta x.\Delta p_x \sim \frac{n\pi}{2\sqrt{3}}\hbar >> \frac{\hbar}{2}$$

6. Si la probabilité de trouver le système dans l'état φ_1 ($n=1$) vaut 0.9 et celle de le trouver dans l'état φ_2 ($n=2$) est 0.1, quelle est la valeur moyenne de sa postion en fonction du temps ? Que vaut $\langle x\rangle$ en $t=0$?
Réponse : L'état du système est alors représenté par la fonction d'onde :

$$\Psi(x,t) = c_1\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\; e^{-\frac{i}{\hbar}E_1^{(0)}t} + c_2\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a}\; e^{-\frac{i}{\hbar}E_2^{(0)}t}$$

$$\text{avec} |c_1|^2 = 0,9 \qquad \text{et} \qquad |c_2|^2 = 0,1$$

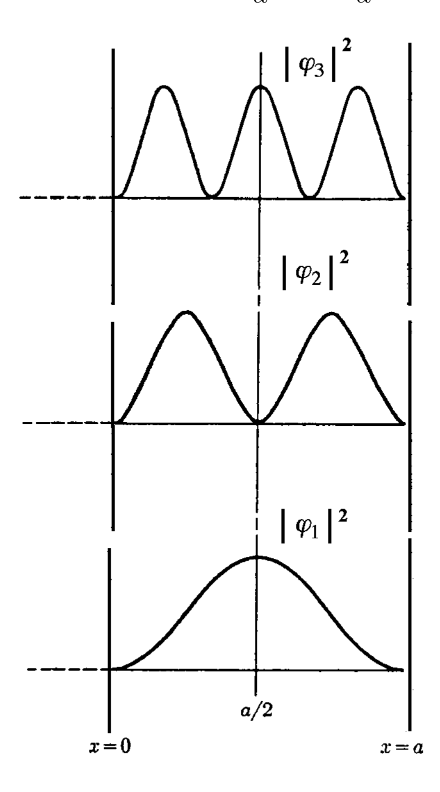
$$\begin{aligned}\langle\hat{x}\rangle &= \langle\Psi(x,t)|\hat{x}|\Psi(x,t)\rangle = \int_0^a \Psi^*(x,t)\; x\; \Psi(x,t)dx \\ &= \frac{2}{a}\left\{\int_0^a dx\left[|c_1|^2x + |c_2|^2x + 2\sqrt{|c_1|^2.|c_2|^2}\cos\frac{(E_1^{(0)}-E_2^{(0)})}{\hbar}t.x\sin\frac{2\pi x}{a}.\sin\frac{\pi x}{a}\right]\right\} \\ &= a\left\{1-\frac{32}{9\pi^2}\sqrt{0.09}\cos\frac{3\pi^2\hbar}{2ma^2}t\right\}\end{aligned}$$

d'où en $t=0$

$$\langle x\rangle = 0.89\; a$$

7. Dessinez la densité de probabilité dans la représentation des impulsions p_x. Dans la représentation des coordonnées, il vient :

$$|\varphi_n(x)|^2 dx = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx$$



Densité de probabilité $|\varphi(x)|^2 dx$

La fonction d'onde, dans la représentation des impulsions, s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\varphi(p_x) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_0^a e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x} \varphi_n(x) dx \\ &= \frac{\hbar}{2(\hbar\pi a)^{1/2}} \frac{1}{p_x^2 - \left(\frac{\hbar n\pi}{a}\right)^2} \left\{ -\frac{2\hbar n\pi}{a} + 2i\, e^{-\frac{i}{\hbar} p_x a} p_x \sin n\pi + \frac{2\hbar n\pi}{a}\, e^{-\frac{i\, p_x a}{\hbar}} \cos n\pi \right\}\end{aligned}$$

et finalement

$$|\varphi(p_x)|^2 dp_x = \frac{2}{n^2\pi^2} \left(\frac{a}{\hbar\pi} dp_x\right) \frac{1 - \cos n\pi . \cos\left(\frac{p_x a}{\hbar}\right)}{\left[\left(\frac{p_x a}{n\hbar\pi}\right)^2 - 1\right]^2}$$

8. Si l'état de la particule au temps $t = 0$ est décrit par la fonction d'onde $\Psi = Ax(a-x)$
   (a) quelle est la probabilité de trouver la particule dans l'état φ_n ?
   (b) calculez l'écart quadratique moyen ΔE de l'énergie de la particule, à l'aide des probabilités obtenues en (a).

   Réponse :

   (a) On a $\Psi(x, 0) = Ax(a-x)$
   D'autre part, on peut toujours écrire

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n=1} c_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

La probabilité de trouver le système dans l'état $\varphi_n(x)$ est alors

$$|c_n|^2 = |\langle\varphi_n(x)|\Psi(x, 0)\rangle|^2 = |\int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} A.x(a-x)dx|^2 = |A|^2 \frac{240}{(n\pi)^3}(1-\cos n\pi)$$

Or, il faut que l'on trouve la particule avec certitude quelque part entre 0 et a, d'où

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad \text{ou encore} \quad \int_0^a |\Psi(x, 0)|^2 dx = 1$$

ce qui conduit à

$$A = \sqrt{\frac{30}{a^5}}$$

   (b)

$$\Delta E = \sqrt{\langle\Delta E^2\rangle} = \{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2\}^{1/2}$$
$$\langle E\rangle = \langle\Psi|\widehat{H}|\Psi\rangle = \sum_n \langle\Psi|\widehat{H}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\Psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

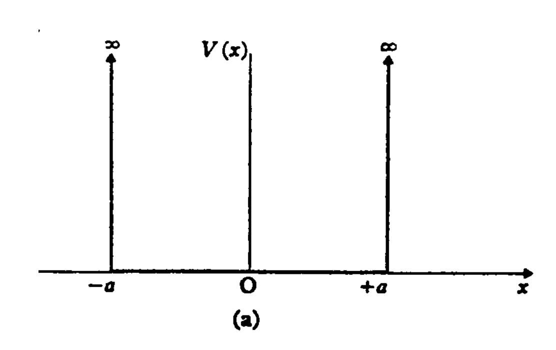
et

$$\langle E^2\rangle = \langle\Psi|\widehat{H}^2|\Psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n^2$$

d'où

$$\langle\Delta E^2\rangle = 2\sqrt{5}\left(\frac{\hbar^2}{2ma^2}\right)$$

Finalement, lorsqu'on considère le potentiel symétrique de la figure ci-dessous, les conditions aux limites $\varphi(x = \pm a) = 0$ imposent que



Potentiel symétrique : $V(-x) = V(x)$

$$A \sin \alpha a = 0$$
$$B \cos \alpha a = 0$$

Ici, il y a deux classes de solutions [68]. La première classe correspond à $A = 0$ et $\cos(\alpha a) = 0$ c'est-à-dire

$$\alpha_n = \frac{n\pi}{2a} \quad \text{où} \quad n = 1,\ 3,\ 5, \dots$$

et

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{n\pi}{2a} x$$

sont des fonctions paires : $\varphi_n(-x) = \varphi_n(x)$, tandis que la seconde classe correspond à $B = 0$ et $\sin \alpha a = 0$ c'est-à-dire

$$\alpha_n = \frac{n\pi}{2a} \quad \text{où} \quad n = 2,\ 4,\ 6, \dots$$

et

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{n\pi x}{2a}$$

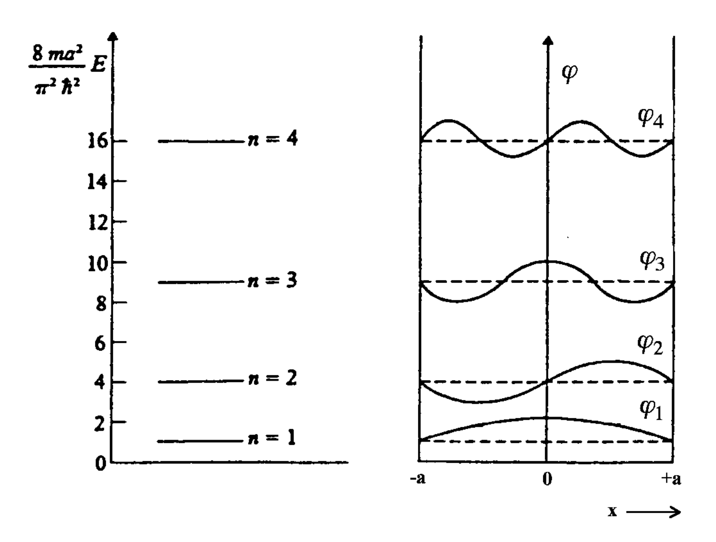
sont des fonctions impaires, tandis que les niveaux d'énergie sont donnés par

$$E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2}{8m} \frac{n^2\pi^2}{a^2} \qquad (n = 1,\ 2,\ 3, \dots)$$

et, en toute généralité, la fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{2\sqrt{a}} \{e^{i\alpha_n x} + (-1)^{n+1} e^{-i\alpha_n x}\}$$

[68]Ceci est normal car l'opérateur de parité P commute avec le hamiltonien.



Niveaux et fonctions d'onde

II.13.2 Mesure d'une grandeur physique

Un oscillateur harmonique se trouve dans l'état

$$\varphi(x) = c\left[1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^2\right]\ e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2}$$

où

$$x_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}$$

Quels peuvent être les résultats possibles d'une mesure de l'énergie de cet oscillateur et avec quelles probabilités peut-on obtenir ces résultats ? Que vaut la valeur moyenne de l'énergie de l'oscillateur dans cet état ?

Suggestions :

1. Exprimez $\varphi(x)$ comme une combinaison linéaire de fonctions de base $\varphi_n(x)$ et exploitez la propriété d'orthonormalité de ces fonctions

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n^*(x)\ \varphi_{n'}(x) = \delta_{n,n'}$$

2. Remarquez que les fonctions de base [69]

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}x_0}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2}$$

et

$$\varphi_2(x) = \left(\frac{1}{8\sqrt{\pi}x_0}\right)^{1/2} \left[4\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 - 2\right] e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2}$$

sont les seules fonctions qui interviennent dans la description de $\varphi(x)$, qui peut encore s'écrire

$$\varphi(x) = c\left(\sqrt{\pi}x_0\right)^{1/2}\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}\,\varphi_2(x) + \frac{3}{2}\,\varphi_0(x)\right\}$$

3. Déterminez la norme de $\varphi(x)$ qui doit satisfaire à la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x)\varphi(x)\,dx = |c|^2(\sqrt{\pi}x_0)\left\{\frac{1}{2} + \frac{9}{4}\right\} \equiv 1$$

d'où

$$c = \frac{2}{\sqrt{11}}\frac{1}{(\sqrt{\pi}x_0)^{1/2}}$$

et

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{2}{11}}\left\{\frac{3}{\sqrt{2}}\varphi_0(x) + \varphi_2(x)\right\}$$

4. Les résultats des mesures de l'énergie de l'oscillateur sont donc bien respectivement

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

avec la probabilité

$$P_0 = \left|\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_0^*(x)\varphi(x)\,dx\right|^2 = \frac{9}{11}$$

[69]Voir paragraphe II.10.3

et

$$\varepsilon_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega$$

avec la probabilité

$$P_2 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_2^*(x)\varphi(x)\,dx \right|^2 = \frac{2}{11}$$

et l'on obtient bien $\sum_i P_i = P_0 + P_2 = 1$, relation qui exprime la conservation de la probabilité de présence.

5. La valeur moyenne de l'énergie de l'oscillateur est donnée par

$$E = \langle H \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x) \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 \right) \varphi(x)\,dx$$

dont le calcul est fastidieux, mais si l'on utilise les propriétés de $\varphi_0(x)$ et $\varphi_2(x)$ on est directement conduit au résultat

$$E = P_0\varepsilon_0 + P_2\varepsilon_2 = \frac{9}{11}\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{2}{11}\frac{5\hbar\omega}{2} = \frac{19}{22}\hbar\omega$$

ELEMENTS DE

MECANIQUE QUANTIQUE

TOME 2

par
E. Kartheuser
Professeur à l'Université de Liège

Enseignement dispensé en 3 ^{e}année :
1re Licence en Sciences Physiques
&
1re Epreuve Ingénieur Civil Physicien
45h+30h

Dactylographié par Mme Sylvia Grandjean
Secrétaire exécutive du Département de Physique

Chapitre III

Chapitre III

Fondements de la théorie quantique

III.1 *Introduction*

Nous avons appris au chapitre I que l'ère quantique a débuté en physique vers les années 1900, grâce aux travaux de Max Planck sur le rayonnement du corps noir et que des contributions essentielles aux développements théoriques et phénoménologiques de cette nouvelle discipline furent réalisés par Bohr et Sommerfeld avant 1920, lorsque ceux-ci construisirent ce qu'on appelle maintenant l'*Ancienne Théorie des Quanta*. Cette théorie, à caractère semi-classique, fut abandonnée dans les années vingt, lorsqu'on comprit qu'il était nécessaire de réviser radicalement les concepts classiques du processus de mesure et de la réalité physique.

Entre 1923 et 1927, deux formulations équivalentes de la "*nouvelle mécanique quantique*" ont été élaborées simultanément. La première formulation porte le nom de *mécanique ondulatoire* et est attribuée à Erwin Schrödinger[1], bien qu'elle se base essentiellement sur les travaux de Louis de Broglie[2]. La deuxième approche est appelée *formulation matricielle*. Celle-ci est principalement due à Werner Heisenberg[3], mais Born et Jordan[4] ont également contribué à son développement. C'est vers le début de 1927 que Dirac montre que ces deux formulations n'étaient que des "représentations particulières" de l'algèbre des opérateurs linéaires dans un espace vectoriel abstrait, celui des vecteurs d'état. Les "fondements mathématiques" de cette démarche unificatrice furent posés par Hilbert et von Neumann. Nous savons maintenant que cette formulation générale des vecteurs d'état de "l'espace de Hilbert" nous permet d'étudier, de façon tout-à-fait élégante et à l'aide de notations simples et compactes[5] n'importe quel système quantique en passant à une représentation particulière bien adaptée à la nature du système physique considéré.

Lorsqu'on étudie ce cadre mathématique, il ne faut cependant jamais perdre de vue les liens intimes qui existent entre cette formulation générale et la théorie physique

[1] E. Schrödinger, Ann.Phys. **79** 361(1925) ; **79**,489(1925). **80**,437(1926) ; **81**,109 (1926).

[2] L.de Broglie, Nature **112**, 540 (1923) ; Thèse de doctorat Paris (1924) ; Ann.de Physique (10) 2 (1925).

[3] W. Heisenberg, Z.Physik **33**, 879 (1925).

[4] M. Born & P. Jordan, Z.Physik **34**, 858 (1925) ; M. Born, W. Heisenberg & P. Jordan, Z.Physik **35**, 557 (1926).

[5] Les notations de Dirac : $\langle | \quad | \rangle$.

sous-jacente. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle la majorité des cours de mécanique quantique commencent par la mécanique ondulatoire et introduisent rapidement l'équation de Schrödinger[6].
Dans le cadre du présent cours, nous avons dû nous limiter aux notions essentielles, telles les "vecteurs d'état" et la "théorie de la mesure", en raison du temps disponible et de la matière à couvrir. Cependant, les exercices proposés lors des travaux dirigés devraient aider l'étudiant à mieux assimiler cette matière quelque peu abstraite. Pour ceux qui désirent approfondir les "fondements mathématiques" de ce formalisme général, l'appendice III.1.8 résume les propriétés mathématiques importantes des opérateurs et vecteurs d'état de "l'espace de Hilbert $\mathcal{E}$" sans prétendre à la rigueur mathématique désirée[7]. Cependant l'objet principal de ce cours sera le point de vue de Schrödinger et de Broglie, car celui-ci nous permettra d'acquérir sans difficulté et de manière intuitive les différents concepts fondamentaux de la mécanique quantique. Nous avons vu dans le premier chapitre que la cinématique quantique diffère essentiellement de la cinématique classique. En effet, lorsque cette dernière examine les relations existant entre la position et la vitesse d'un corpuscule assimilable à un point matériel, elle postule que cette position est parfaitement définie à chaque instant t, autrement dit que les coordonnées du point sont des fonctions bien déterminées du temps : $x(t), y(t), z(t)$. Les dérivées $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ et $\frac{dz}{dt}$ fournissent alors les composantes de la vitesse qui est donc, elle aussi, une grandeur bien définie à chaque instant. Or, nous avons vu que l'analyse de toutes les expériences qu'on a pu tenter, ou imaginer, conduit à penser qu'il est impossible de mesurer simultanément, avec une *précision* aussi grande que l'on veut, la position et l'impulsion (et par suite la vitesse) d'un corpuscule. D'autre part, il est assez naturel d'admettre qu'une théorie physique ne puisse donner, au sujet d'un phénomène, plus de renseignements que l'expérience n'est susceptible d'en fournir. Nous sommes ainsi amenés à *rejeter la description déterministe de la cinématique classique*, où la position et la quantité de mouvement sont supposées connues ou mesurables simultanément avec une précision que rien ne limite, en principe. L'objet du deuxième chapitre était de familiariser l'étudiant avec les notions essentielles de la théorie quantique, tout en les appliquant à des modèles quantiques simples qui permettent une description approchée de phénomènes quantiques rencontrés en physique nucléaire, moléculaire, optique et état solide. Cette étude facilitera la compréhension du développement formel de la théorie quantique que nous aborderons dans le présent chapitre.

[6]Voir chapitre II.

[7]Une étude plus approfondie et une bibliographie bien fournie sur cet aspect mathématique est mentionnée dans l'ouvrage de A. Cohen-Tannoudji, B. Dieu et F Laloé Mécanique quantique I.

III.2 *Equation de Schrödinger et ses propriétés*

III.2.1 L'opérateur énergie ou hamiltonien

En mécanique classique non relativiste, l'énergie totale d'une particule ponctuelle plongée dans un champ de forces dérivant d'un potentiel est la somme des énergies cinétique et potentielle

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \tag{III.1}$$

Si l'on admet les conclusions du chapitre II, on cherche en mécanique quantique à remplacer l'énergie totale H par un *opérateur* $\widehat{H}$ qu'on appelle *opérateur hamiltonien.* Cet opérateur doit être tel que l'énergie moyenne de la particule puisse s'écrire dans la représentation des coordonnées :

$$\langle \widehat{H} \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}, t) \widehat{H} \Psi(\vec{r}, t) d\vec{r} \tag{III.2}$$

Il est clair que l'opérateur hamiltonien $\widehat{H}$ aura une expression similaire à l'expression classique (III.1) mis à part la substitution aux variables $\vec{p}$ et $\vec{r}$, des opérateurs $\hat{\vec{p}}$ et $\hat{\vec{r}}$: Dans l'expression (III.2), $\hat{p}^2$ est évidemment écrit pour $\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2$, le carré d'un opérateur indiquant que celui-ci est appliqué deux fois de suite à la fonction d'onde. Ainsi, en tenant compte de (II.27)

$$\hat{p}_x^2 \Psi(\vec{r}) = \hat{p}_x \hat{p}_x \Psi(\vec{r}) = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi(\vec{r}) \right)$$

Si l'on veut s'assurer que l'expression (III.2) conduit bien à la valeur moyenne attendue :

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + V(\vec{r})$$

Il suffit de reprendre le raisonnement du paragraphe II.2.4, mais en le faisant porter maintenant, non seulement sur l'opérateur $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ mais bien sur l'opérateur hamiltonien[8]

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \tag{III.3}$$

écrit dans la représentation des coordonnées.

[8] où ∇^2 est le Laplacien $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

III.2.2 Equation aux valeurs propres et fonctions propres dite de Schrödinger

Nous avons vu comment, à la suite de de Broglie, on est amené, en mécanique quantique, à décrire le mouvement d'une particule libre dont l'impulsion $\vec{p}$ est connue avec précision, au moyen d'une onde plane

$$\Psi_{\vec{p}}(r,t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\ e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}.\vec{r}-Et)} \tag{III.4}$$

où E est l'énergie de la particule. On voit immédiatement que cette fonction d'onde vérifie les trois équations aux valeurs propres suivantes[9] :

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t)}{\partial x} = p_x\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) \tag{III.5-a}$$
$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t)}{\partial y} = p_y\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) \tag{III.5-b}$$
$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t)}{\partial z} = p_z\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) \tag{III.5-c}$$

c'est-à-dire

$$\hat{p}_x\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) = p_x\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) \tag{III.6-a}$$
$$\hat{p}_y\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) = p_y\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) \tag{III.6-b}$$
$$\hat{p}_z\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) = p_z\Psi_{\vec{p}}(\vec{r},t) \tag{III.6-c}$$

On voit donc qu'il est équivalent d'admettre que c'est l'onde de de Broglie (III.4), ou les équations (III.6) qui expriment la dynamique quantique du mouvement d'une particule libre. Le second point de vue est plus fructueux, car une généralisation immédiate conduit alors à établir l'équation de Schrödinger. En effet, la particule étant maintenant plongée dans un potentiel différent de zéro au moins dans une région de l'espace, l'énergie totale de la particule et non plus son impulsion[10] se conserve au cours du temps. On ne pourra donc plus écrire les équations (III.6). Cependant, on s'attend à ce qu'une équation du même type, mais portant sur l'énergie totale, décrive quantiquement la particule dans le potentiel $V(r)$.
Cette équation n'est rien d'autre que l'équation aux valeurs et fonctions propres de Schrödinger :

$$\widehat{H}\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r}) \tag{III.7}$$

[9]Nous savons qu'une description plus réaliste d'une particule libre peut être obtenue à l'aide d'un paquet d'ondes satisfaisant à $\Delta x.\Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$.
[10]Voir cours de Mécanique "classique" et chapitre 2.

La validité de cette équation dans le cadre d'une théorie non relativiste est suffisamment démontrée par l'ensemble de ses conséquences, qui ont pu être testées au moyen d'expériences diverses. De la même manière, la généralisation de l'équation (III.6) conduit immédiatement à l'équation de Schrödinger dépendant du temps[11]

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_n(\vec{r},t) = \widehat{H}\Psi_n(\vec{r},t) \tag{III.8}$$

Remarquons que les équations (III.7) et (III.8) sont linéaires en $\varphi_n(\vec{r})$ et $\Psi_n(\vec{r},t)$, respectivement. Les fonctions d'onde $\varphi_n(\vec{r})$ et $\Psi_n(\vec{r},t)$, solutions de ces équations, satisfont donc comme il se doit au "principe de superposition".
Comme l'équation (III.8) est du premier ordre en t, celle-ci fournit directement la solution $\Psi_n(\vec{r},t)$ si l'on connaît la valeur initiale (à $t = t_0$) $\Psi_n(\vec{r},t_0)$. Lorsque $\widehat{H}$ est indépendant du temps, nous savons (cf. chapitre II) que l'équation (III.8) admet la solution dite stationnaire (pour $t = t_0, \Psi(\vec{r},t_0) \equiv \varphi_n(\vec{r})$) :

$$\Psi_n(\vec{r},t) = \varphi_n(\vec{r})\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \tag{III.9}$$

où $\varphi_n(\vec{r})$ satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps (III.7).

III.2.3 Spectre de l'opérateur hamiltonien et point de vue du calcul vectoriel

Nous avons vu au chapitre II que la théorie quantique peut être développée de manière équivalente dans la représentation des coordonnées $\vec{r}$ ou dans celle des impulsions $\vec{p}$. En fait, la représentation dans laquelle on travaille joue un rôle analogue au choix d'un système de coordonnées en géométrie. Or nous savons que les problèmes de géométrie peuvent être résolus à l'aide du calcul vectoriel, sans se préoccuper d'un système de coordonnées particulier.
Il est donc logique de se demander si la théorie quantique ne peut pas être abordée sans faire usage d'une représentation particulière. C'était précisément le but que Dirac a poursuivi dans sa formulation de la théorie quantique.
Ainsi, en calcul vectoriel, lorsqu'une matrice $\widehat{A}$ est appliquée à un vecteur $\vec{a}$ qu'on notera $\mid a\rangle$, cette opération donne lieu à un nouveau vecteur $\mid a'\rangle$ tel que

$$\widehat{A}\mid a\rangle = \mid a'\rangle \tag{III.10}$$

Nous savons que les vecteurs $\mid a\rangle$ et $\mid a'\rangle$, et par conséquent la matrice $\widehat{A}$, sont de dimension finie. Pour simplifier, considérons par exemple une matrice de dimension $m = 2$. Celle-ci peut alors s'écrire

$$\widehat{A} = \begin{pmatrix} \langle e_1 \mid \widehat{A} \mid e_1\rangle & \langle e_1 \mid \widehat{A} \mid e_2\rangle \\ \langle e_2 \mid \widehat{A} \mid e_1\rangle & \langle e_2 \mid \widehat{A} \mid e_2\rangle \end{pmatrix} \tag{III.11}$$

[11] Une démonstration plus rigoureuse de cette équation est donnée dans le paragraphe III.7.

dont les nombres $\langle e_i \mid \widehat{A} \mid e_j\rangle$ $(i = 1, 2\ ;\ j = 1, 2)$ constituent les éléments de la matrice $\widehat{A}$. Ici, les lignes et colonnes de cette matrice sont respectivement désignées par les symboles $\langle e_i \mid$ et $\mid e_j\rangle$.
Le vecteur $\mid a\rangle$ est un vecteur-colonne de composantes

$$\mid a\rangle = \begin{pmatrix} \langle e_1 \mid a\rangle \\ \langle e_2 \mid a\rangle \end{pmatrix} \tag{III.12}$$

et les composantes du vecteur $\mid a'\rangle$ sont alors données par la relation

$$\langle e_i \mid a'\rangle = \sum_{j}^{2} \langle e_i \mid \widehat{A} \mid e_j\rangle\langle e_j \mid a\rangle \quad (i = 1, 2) \tag{III.13}$$

Par ailleurs, à chaque vecteur $\mid a\rangle$ correspond un vecteur dual de composante

$$\langle a \mid e_i\rangle \equiv \langle e_i \mid a\rangle^* \tag{III.14}$$

et le produit scalaire des deux vecteurs $\mid a\rangle$ et $\mid a'\rangle$ s'écrit :

$$\langle a' \mid a\rangle = \sum_{i=1}^{2} \langle a' \mid e_i\rangle\langle e_i \mid a\rangle \tag{III.15}$$

ou encore

$$(\langle a' \mid e_1\rangle, \langle a' \mid e_2\rangle) \begin{pmatrix} \langle e_1 \mid a\rangle \\ \langle e_2 \mid a\rangle \end{pmatrix} = \langle a' \mid e_1\rangle\langle e_1 \mid a\rangle + \langle a' \mid e_2\rangle\langle e_2 \mid a\rangle \tag{III.16}$$

Les deux vecteurs sont orthogonaux si

$$\langle a' \mid a\rangle = 0 \tag{III.17}$$

et le vecteur $\mid a\rangle$ est normé si

$$\langle a \mid a\rangle = \sum_{i=1}^{2} \langle a \mid e_i\rangle\langle e_i \mid a\rangle \equiv \sum_{i} \mid \langle e_i \mid a\rangle \mid^2 = 1 \tag{III.18}$$

Enfin, l'équation aux valeurs propres et aux vecteurs propres associée à cette matrice s'écrit :

$$\widehat{A} \mid a_n\rangle = a_n \mid a_n\rangle \tag{III.19}$$

En effet, dans le cas de notre exemple, la diagonalisation de la matrice $\widehat{A}$ conduit à la matrice diagonale

$$\widehat{A} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 \\ 0 & a_2 \end{pmatrix} \tag{III.20}$$

caractérisée par les valeurs propres a_1, a_2 et les vecteurs propres

$$|\, a_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad |\, a_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{III.21}$$

Remarquons l'analogie frappante de l'équation (III.19) avec l'équation aux fonctions propres et valeurs propres de Schrödinger.
Dans l'espace ordinaire, on prend généralement comme vecteur de base les vecteurs unitaires $|e_1\rangle, |e_2\rangle$ et $|e_3\rangle$ dirigés selon 3 axes d'un référentiel cartésien comme le montre la figure ci-dessous.

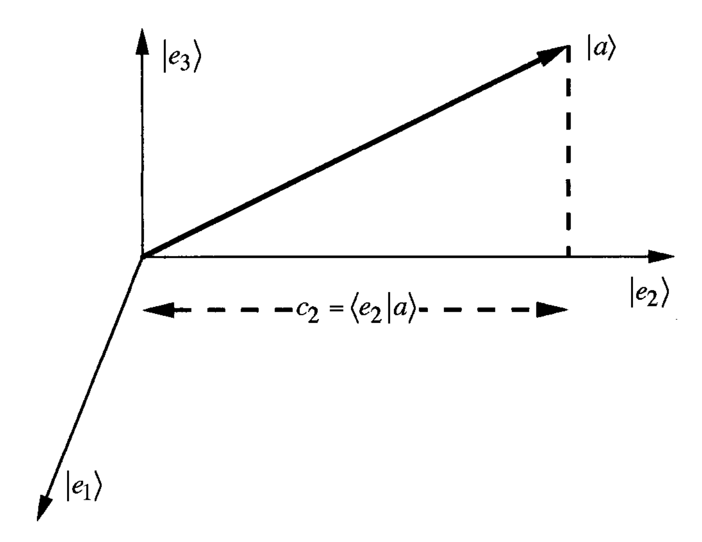


Figure III.1 : *Vecteurs de base du référentiel cartésien.*

Les vecteurs unitaires sont choisis orthonormés. Le produit scalaire de deux vecteurs $|e_i\rangle$ et $|e_j\rangle$, défini par le symbole $\langle e_i|e_j\rangle$, vaut[12] :

$$\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij} \tag{III.22}$$

[12]où $\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si} \quad i \neq j \\ 1 & \text{si} \quad i = j \end{cases}$ est le symbole de Kronecker.

La décomposition du vecteur $|a\rangle$ dans cet espace euclidien permet d'obtenir une représentation du vecteur $|a\rangle$.

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^{3} c_i |e_i\rangle \tag{III.23}$$

ou encore

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle e_1|a\rangle \\ \langle e_2|a\rangle \\ \langle e_3|a\rangle \end{pmatrix} \tag{III.24}$$

En effet, à cause de l'orthonormalité de ces vecteurs, on a

$$\langle e_j|a\rangle = \sum_{i=1}^{3} c_i \langle e_j|e_i\rangle = c_j \tag{III.25}$$

De même, pour les vecteurs unitaires, l'on a par exemple :

$$|e_3\rangle = \begin{pmatrix} \langle e_1|e_3\rangle \\ \langle e_2|e_3\rangle \\ \langle e_3|e_3\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{III.26}$$

Les coefficients c_i sont les composantes cartésiennes du vecteur $|a\rangle$ ou encore les 3 projections sur les vecteurs de base $|e_i\rangle$ (voir figure III.1) :

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^{3} \langle e_i|a\rangle |e_i\rangle \tag{III.27}$$

qu'on peut encore écrire :

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^{3} |e_i\rangle\langle e_i|a\rangle \tag{III.28}$$

On en déduit $\sum_{i=1}^{3} |e_i\rangle\langle e_i| = \hat{1}$ où $\hat{1}$ représente la matrice unité : cette relation exprime le fait que les vecteurs $|e_i\rangle$ forment une base complète et porte le nom de "relation de complétude" ou encore "relation de fermeture".
Par ailleurs, l'opérateur

$$\widehat{P}_i = |e_i\rangle\langle e_i| \tag{III.29}$$

appliqué au vecteur $|a\rangle$

$$\hat{p}_i|a\rangle = |e_i\rangle\langle e_i||a\rangle \tag{III.30}$$

projette celui-ci sur l'axe i caractérisé par le vecteur unitaire $|e_i\rangle$. Il porte donc bien son nom d'*Opérateur de projection*".
On a encore :

$$|e_i\rangle = \frac{\hat{p}_i|a\rangle}{\langle e_i|a\rangle} = \frac{\hat{p}_i|a\rangle}{\sqrt{\langle a|\hat{p}_i|a\rangle}} \tag{III.31}$$

Rappelons pour terminer les propriétés du produit scalaire de deux vecteurs $|a\rangle$ et $|b\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle a|b\rangle &= \langle b|a\rangle^* \\ \langle a_1 + a_2|b\rangle &= \langle a_1|b\rangle + \langle a_2|b\rangle \\ \langle \lambda a|b\rangle &= \lambda^*\langle a|b\rangle \end{aligned} \tag{III.32}$$

où λ est un nombre complexe.
En particulier,

$$\langle a|a\rangle \geq 0 \tag{III.33}$$

est définie positive.
La quantité $|||a\rangle|| = \sqrt{\langle a|a\rangle}$ porte le nom de norme du vecteur $|a\rangle$ et l'on dit que ce vecteur est normé à 1 si $|||a\rangle|| = 1$, c.-à-d. $\langle a|a\rangle = 1$.

III.2.4 Le vecteur d'état de l'espace d'Hilbert $\mathcal{E}_H$ et ses propriétés

Le chapitre II nous avait déjà conduit à la notion de fonctions d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ introduites en Mécanique Ondulatoire, fonctions qui ont comme propriété mathématique fondamentale d'appartenir à un Espace de Hilbert $\mathcal{E}_H$ qui est un espace fonctionnel à carré intégrable, en l'occurence $\mathcal{E}_H = \mathcal{L}^2(R^3)$ pour une particule dans l'espace à 3 dimensions. Nous avons également appris que la transformée de Fourier $\varphi(\vec{p}, t)$ de la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ constitue une description parfaitement équivalente de cet état. Il s'agit évidemment de différentes représentations ou "réalisations" du même état de l'espace $\mathcal{E}_H$ que nous décrivons en toute généralité à l'aide du vecteur $|\Psi(t)\rangle \in \mathcal{E}_H$ encore appelé "ket" par Dirac.
L'espace fonctionnel privilégié par la théorie quantique est l'espace $\mathcal{E}_H$, (un espace vectoriel linéaire, à carré intégrable $\mathcal{L}^2(R)$ et de dimension infinie) espace formé par l'ensemble des kets : $|\Psi\rangle, |\Phi\rangle \ldots$ qui possèdent les propriétés essentielles suivantes[13] :

[13]Pour plus de détails sur les propriétés mathématiques de l'espace de Hilbert, voir l'appendice ou "Mécanique Quantique", Cohen-Tanoudji et al., chap. II "Mécanique Quantique", J.L. Basdevant, Ecole Polytechnique, edit. ellipses (1986).

Le produit scalaire de $|\Psi\rangle$ par $|\phi\rangle$ est noté $\langle\phi|\Psi\rangle$. Il n'est pas commutatif mais possède la symétrie hermitienne

$$\langle\phi|\Psi\rangle = \langle\Psi|\phi\rangle^* \tag{III.34}$$

Il est linéaire en $|\Psi\rangle$ et antilinéaire en $\langle\phi|$ qui est un élément de l'espace dual $\mathcal{E}_H^*$ encore appelé "bras". Ceci est justifié par le produit scalaire qui est un nombre. Les vecteurs "kets" et "bras" de dimension infinie peuvent donc respectivement être notés par les vecteurs

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{III.35}$$

et

$$\langle\phi| = (a_1^*, a_2^* \ldots\ldots) \tag{III.36}$$

La norme du vecteur $|\Psi\rangle$ notée $|||\Psi\rangle||$ est égale à $\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle}$.
On considère uniquement des opérateurs $\widehat{A}$ linéaires[14] et hermitiens c.-à-d.

$$|\phi\rangle = \widehat{A}|\Psi\rangle \quad \text{avec} \quad |\phi\rangle, |\Psi\rangle \in \mathcal{E}_H \tag{III.37}$$

et

$$\widehat{A} = A^+ \tag{III.38}$$

Ceci assure que la valeur moyenne de l'observable A :

$$\langle\Psi|\widehat{A}|\Psi\rangle \tag{III.39}$$

est réelle.
Soient l'ensemble $\{|\varphi_n\rangle\}$ une base orthonormée de $\mathcal{E}_H$ (base hilbertienne) et $|\Psi\rangle$ un vecteur quelconque de $\mathcal{E}_H$. Nous pouvons alors écrire en analogie avec le calcul vectoriel

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n|\varphi_n\rangle \tag{III.40}$$

[14] Imposés par la théorie quantique.

où

$$c_n = \langle \varphi_n | \Psi \rangle \tag{III.41}$$

c.-à-d.

$$|\Psi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\Psi\rangle \tag{III.42}$$

Il en résulte la relation de fermeture

$$\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = \sum_n \widehat{P}_n = \widehat{1} \tag{III.43}$$

où $\widehat{P}_n$ est l'opérateur de projection.

$$\widehat{P}_n = |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \tag{III.44}$$

avec

$$|\varphi_n\rangle = \frac{\widehat{P}_n|\Psi\rangle}{\langle\varphi_n|\Psi\rangle} \tag{III.45}$$

III.2.5 Représentation des coordonnées $|r\rangle$

Dans cette représentation, les coefficients c_n du développement de $|\Psi\rangle$ (III.40) sont les fonctions d'ondes

$$\Psi(\vec{r}) = \langle r|\Psi\rangle \tag{III.46}$$

et la base $|r\rangle$ n'est orthonormée qu'au sens de la "Distribution de Dirac" $\delta(\vec{r})$ à savoir que la quantité $\langle r'|r\rangle$ s'écrit alors

$$\langle r'|r\rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')}d\vec{k} \tag{III.47}$$

où

$$\int f(\vec{r}\prime)\delta(\vec{r} - \vec{r}\prime)d\vec{r}\prime = f(\vec{r}) \tag{III.48}$$

Le développement de $|\Psi\rangle$ dans la base $|r\rangle$ s'écrit

$$|\Psi\rangle = \int d\vec{r}|r\rangle\langle r|\Psi\rangle \tag{III.49}$$

et la relation de fermeture correspondante

$$\int |r\rangle\langle r|d\vec{r} = \hat{1} \tag{III.50}$$

Dans les notations de Dirac la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ peut encore être explicitée de la manière suivante

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}) = \langle r|\Psi\rangle &= \int d\vec{r}\prime\langle r|r'\rangle\langle r'|\Psi\rangle \\ &= \int d\vec{r}\prime\delta(\vec{r}-\vec{r}')\Psi(\vec{r}\prime)\end{aligned} \tag{III.51}$$

La figure III.2 fournit une représentation géométrique du vecteur "ket" dans l'espace des coordonnées.

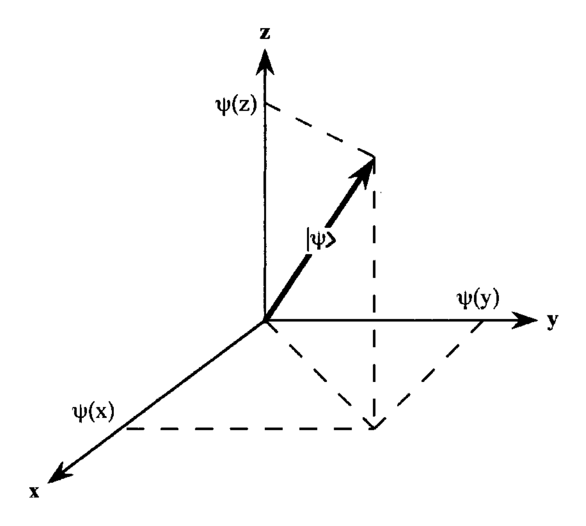


Figure III.2 : *Représentation géométrique du vecteur d'état $|\Psi\rangle$ dans l'espace de coordonnées.*

En se limitant à une dimension, la fonction d'onde dans la représentation des coordonnées est donc donnée par l'expression :

$$\Psi(x) = \langle x \mid \Psi\rangle \tag{III.52}$$

et son complexe conjugué par :

$$\Psi^*(x) = \langle \Psi \mid x \rangle \tag{III.53}$$

en analogie avec le calcul vectoriel qui définit la i^{e} composante du vecteur $\mid a\rangle$ par la projection de celui-ci sur le i^{e} vecteur de base $\mid e_i\rangle$

$$c_i = \langle e_i \mid a \rangle \tag{III.54}$$

projection qui fournit les différentes composantes du vecteur $\mid a\rangle$.
Rappelons qu'il existe cependant une différence essentielle entre le calcul vectoriel et la formulation quantique. En effet, tandis que l'espace des vecteurs de base $\mid e_i\rangle$ possède un nombre fini de vecteurs unitaires $\mid e_i\rangle$ désignés par les indices discrets i (c'est-à-dire que le vecteur $\mid a\rangle$ possède un nombre fini de composantes), la base des vecteurs $\mid x\rangle$ est composée d'un nombre infini d'éléments spécifiés par la variable continue x.
Notons que $\Psi(x) = \langle x|\Psi\rangle$ représente la valeur de la fonction d'onde au point x et c'est aussi la composante du ket $|\Psi\rangle$ au point x. En utilisant la relation de fermeture, sa valeur à l'origine vaut : $\Psi(0) = \langle 0|\Psi\rangle = \int dx \langle 0|x\rangle\langle x|\Psi\rangle = \int dx\ \delta(x)\Psi(x)$
Dans les notations de Dirac, la condition de normalisation s'écrit :

$$\int dx \langle \Psi \mid x \rangle \langle x \mid \Psi \rangle = \int dx \Psi^*(x)\Psi(x)dx = 1 \tag{III.55}$$

où l'intégrale sur x est étendue à la région physique du problème considéré.
Soit $\mid \phi\rangle$ un autre vecteur d'état. Il y a recouvrement entre les états quantiques décrits par $\mid \Psi\rangle$ et $\mid \phi\rangle$ (cf. Fig. III.3 : zone hachurée) lorsque la quantité

$$\langle \phi \mid \Psi \rangle = \int \langle \phi \mid x \rangle \langle x \mid \Psi \rangle dx = \int \phi^*(x)\Psi(x)dx$$

est différente de zéro.

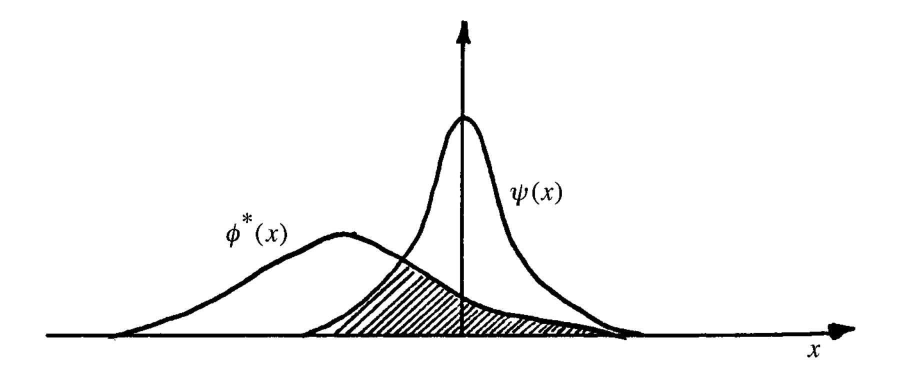


Figure III.3 :*L'intégrale de recouvrement est égale à l'aire hachurée*

La notation de Dirac $\langle \phi \mid \Psi \rangle$ montre clairement que l'intégrale de recouvrement est simplement une généralisation du produit scalaire de deux vecteurs.
Ainsi, lorsque

$$\langle \phi \mid \Psi \rangle = 0 \tag{III.56}$$

les deux vecteurs sont dits orthogonaux.
Par exemple, dans le cas de l'onde de de Broglie d'impulsion p et de l'oscillateur harmonique (voir chapitre II), on écrira respectivement

$$\varphi_p(x) = \langle x \mid p \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{1}{2}}}\, e^{\frac{i}{\hbar}px}$$

et

$$\varphi_n(x) = \langle x \mid \varphi_n \rangle \equiv \langle x \mid n \rangle = \frac{e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2}}{[2^n n!\sqrt{\pi}x_0]^{\frac{1}{2}}} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) \quad (\text{avec } n = 0, 1, 2, \dots)$$

III.2.6 Représentation des impulsions $|p\rangle$

De la même manière, le développement du ket $|\Psi\rangle$ dans la base orthonormée $|p\rangle$ devient :

$$|\Psi\rangle = \int d\vec{p} \langle p|\Psi\rangle |p\rangle$$

avec la relation de fermeture

$$\int d\vec{p} |p\rangle\langle p| = \hat{1}$$

et

$$\langle p'|p\rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}')$$

Le passage d'une représentation à l'autre ($|r\rangle \rightarrow |p\rangle$ ou $|p\rangle \rightarrow |r\rangle$) n'est rien d'autre qu'un changement d'axes comme le montre clairement la figure III.4. Ce passage correspond respectivement à une transformée de Fourier directe et inverse :

$$\Psi(\vec{r}) = \langle r|\Psi\rangle = \int d\vec{p} \langle r|p\rangle\langle p|\Psi\rangle$$

et

$$\varphi(\vec{p}) = \langle p|\Psi\rangle = \int d\vec{r} \langle p|r\rangle\langle r|\Psi\rangle$$

où

$$\langle r|p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{r}}$$

est la fonction de passage de la base $|r\rangle$ à la base $|p\rangle$; c'est aussi la "fonction d'onde" correspondant à un "état propre" de $\widehat{\vec{p}}$.

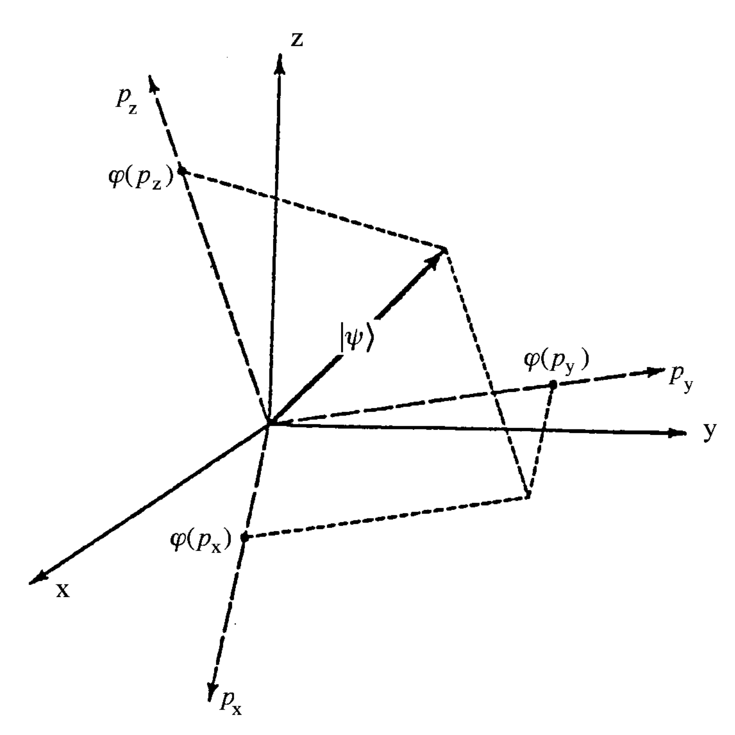


Figure III.4 :*Composantes du vecteur d'état dans la "représentation" des impulsions* $p_1, p_2, p_3, \ldots$

Cette formulation générale nous permet également de déterminer l'expression de l'opérateur d'impulsion dans la représentation des coordonnées et de confirmer le résultat obtenu par une voie plus intuitive au chapitre II.
En effet, dans le cas de la composante $\hat{p}_x$, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
\langle r|\hat{p}_x\Psi\rangle &= \int d\vec{p}\langle r|p\rangle\langle p|\hat{p}_x\Psi\rangle = \int d\vec{p}\int d\vec{p}\prime\langle r|p\rangle\langle p|\hat{p}_x|p'\rangle\langle p'|\Psi\rangle \\
&= \int d\vec{p}\int d\vec{p}\prime\langle r|p\rangle p'_x\delta(\vec{p}-\vec{p}\prime)\langle p'|\Psi\rangle = \int d\vec{p}\frac{e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}p_x\langle p|\Psi\rangle \\
&= \int d\vec{p}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle r|p\rangle\langle p|\Psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle r|\Psi\rangle
\end{aligned}$$

Exercice : Montrez que l'opérateur $\hat{x}$ vaut $\hat{x} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_x}$ dans la représentation des impulsions.

Vu l'analogie avec le calcul vectoriel, pour chaque grandeur physique, on peut écrire une relation

$$\widehat{A} \mid \varphi_{a_n}\rangle = a_n \mid \varphi_{a_n}\rangle \tag{III.57}$$

où $\mid \varphi_{a_n}\rangle$ est un vecteur d'état de l'espace de Hilbert et $\widehat{A}$ un opérateur représentant une *grandeur physique observable* A. Dans la représentation des coordonnées cette relation devient :

$$\widehat{A}\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right)\langle x \mid \varphi_{a_n}\rangle = a_n\langle x \mid \varphi_{a_n}\rangle \tag{III.58}$$

Si $\widehat{A}$ est l'opérateur d'énergie, on est conduit à l'équation de Schrödinger [15]

$$\widehat{H} \mid \varphi_n\rangle \equiv \widehat{H} \mid n\rangle = E_n \mid n\rangle \tag{III.59}$$

Comme toutes les grandeurs physiques sont réelles, notamment les énergies d'un système quantique, les valeurs propres de l'opérateur $\widehat{H}$ doivent également être réelles, c'est-à-dire :

$$\langle\varphi_n \mid \widehat{H}\varphi_n\rangle = \langle\varphi_n \mid \widehat{H}\varphi_n\rangle^* = \langle\widehat{H}\varphi_n \mid \varphi_n\rangle \tag{III.60}$$

ou encore dans la représentation des coordonnées

$$\int \langle\varphi_n \mid x\rangle\widehat{H}\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right)\langle x \mid \varphi_n\rangle dx = \left\{\int dx\langle\varphi_n \mid x\rangle\widehat{H}\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right)\langle x \mid \varphi_n\rangle\right\}^* \tag{III.61}$$

c'est-à-dire :

$$\int \varphi_n^*(x)\widehat{H}\varphi_n(x)dx = \int (\widehat{H}\varphi_n(x))^*\varphi_n(x)dx \tag{III.62}$$

[15] Notons que $\varphi_n(x)$ est fonction propre de l'opérateur hamiltonien et que les valeurs propres sont caractérisées par les nombres quantiques n ; le vecteur d'état correspondant à ce niveau d'énergie sera simplement désigné par$\mid \varphi_n\rangle =\mid n\rangle$.

ce qui est bien le cas lorsque l'opérateur $\widehat{H}$ est un opérateur hermitien :

$$\widehat{H}^{+} = \widehat{H} \tag{III.63}$$

Notons que ceci doit être le cas de tout opérateur $\widehat{A}$ qui représente une observable. Une définition plus générale de la condition d'hermiticité est obtenue en écrivant $\mid \varphi\rangle$ comme superposition

$$\mid \varphi\rangle = c_n \mid \varphi_n\rangle + c_{n'} \mid \varphi_{n'}\rangle \tag{III.64}$$

L'hermiticité de l'opérateur $\widehat{A}$ requiert alors :

$$\langle \widehat{A}\varphi_n \mid \varphi_n\rangle = \langle \varphi_n \mid \hat{A}\varphi_n\rangle \tag{III.65}$$

$$\langle \widehat{A}\varphi_{n'} \mid \varphi_{n'}\rangle = \langle \varphi_{n'} \mid \widehat{A}\varphi_{n'}\rangle \tag{III.66}$$

$$\langle \widehat{A}\varphi_n \mid \varphi_{n'}\rangle = \langle \varphi_n \mid \hat{A}\varphi_{n'}\rangle \tag{III.67}$$

$$\langle \widehat{A}\varphi_{n'} \mid \varphi_n\rangle = \langle \varphi_{n'} \mid \hat{A}\varphi_n\rangle \tag{III.68}$$

Montrons par exemple sous quelle condition l'opérateur $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ est hermitien dans le domaine physique x_1, x_2. On a dans la représentation des coordonnées

$$\begin{aligned} \langle \varphi_p \mid \hat{p}_x \varphi_{p'}\rangle &= \int_{x_1}^{x_2} dx \, \langle p \mid x\rangle \, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle x \mid p'\rangle \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \varphi_p^*(x)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\varphi_{p'}(x)dx \end{aligned}$$

Et après intégration par parties, il vient :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_p \mid \hat{p}_x \varphi_{p'}\rangle &= \frac{\hbar}{i}\Big[\varphi_p^*(x)\varphi_{p'}(x)\Big]_{x_1}^{x_2} + \int_{x_1}^{x_2}\Big(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\varphi_p^*(x)\Big)\varphi_{p'}(x)dx \\ &= \langle \hat{p}_x\varphi_p \mid \varphi_{p'}\rangle \end{aligned} \tag{III.69}$$

car les conditions physiques (conditions de Born-von Karman) imposent l'annulation de $\varphi_p(x)$ et $\varphi_{p'}(x)$ en $x = x_1$ et $x = x_2$.

De même, l'équation de Schrödinger :

$$\widehat{H} \mid \varphi_n\rangle = E_n \mid \varphi_n\rangle \tag{III.70}$$

et

$$\widehat{H} \mid \varphi_{n'}\rangle = E_{n'} \mid \varphi_{n'}\rangle \tag{III.71}$$

Il en résulte

$$\langle\varphi_{n'} \mid \widehat{H}\varphi_n\rangle = E_n\langle\varphi_{n'} \mid \varphi_n\rangle \tag{III.72}$$

et

$$\langle\varphi_n \mid \widehat{H}\varphi_{n'}\rangle = E_{n'}\langle\varphi_n \mid \varphi_{n'}\rangle \tag{III.73}$$

dont le complexe conjugué s'écrit

$$\langle\varphi_{n'} \mid \widehat{H} \mid \varphi_n\rangle = E_{n'}\langle\varphi_{n'} \mid \ \varphi_n\rangle \tag{III.74}$$

En soustrayant (III.72) de (III.74), on obtient :

$$(E_n - E_{n'})\langle\varphi_{n'} \mid \varphi_n\rangle = 0 \tag{III.75}$$

c'est-à-dire si $E_n \neq E_{n'}$, on a bien

$$\langle\varphi_{n'} \mid \varphi_n\rangle = 0$$

ou encore, dans la représentation des coordonnées

$$\langle\varphi_{n'} \mid \varphi_n\rangle = \int \langle\varphi_{n'} \mid x\rangle\langle x \mid \varphi_n\rangle dx = \int \varphi^*_{n'}(x)\varphi_n(x)dx = \delta_{n,n'} \tag{III.76}$$

Par ailleurs, lorsque les niveaux E_n et $E_{n'}$, sont dégénérés, c'est-à-dire si à chaque niveau E_n correspondent plusieurs vecteurs d'états $\mid \varphi_n^{(\alpha)}\rangle$, nous savons qu'il est toujours possible de construire des combinaisons linéaires [16] du type $\sum_\alpha c_\alpha \mid \varphi_n^{(\alpha)}\rangle$ (qui restent évidemment fonctions propres de $\widehat{H}$ relatives à la même valeur propre E_n), qui sont orthogonales entre elles.

[16]grâce au procédé d'orthogonalisation de Schmidt.

En conclusion, si l'opérateur $\widehat{H}$ possède un spectre discret de niveaux d'énergie, on peut lui associer une base orthonormale [17] :

$$\langle n \mid n' \rangle = \delta_{n,n'} \tag{III.77}$$

de vecteurs propres satisfaisant à l'équation de Schrödinger :

$$\widehat{H} \mid n\rangle = E_n \mid n\rangle \tag{III.78}$$

III.2.7 Formulation matricielle : Représentation des états d'énergie

Il est souvent commode[18] de travailler dans la base orthonormale complète des vecteurs propres de l'opérateur $\widehat{H}$, c'est-à-dire dans la représentation des états d'énergie.
Le vecteur d'état $\mid \varphi\rangle$ ou ket de l'espace de Hilbert

$$\mid \varphi\rangle = \sum_n c_n \mid n\rangle = \sum_n \mid n\rangle\langle n \mid \varphi\rangle \tag{III.79}$$

s'écrit alors comme un vecteur colonne d'une infinité d'éléments

$$\mid \varphi\rangle = \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \dots \end{pmatrix} \tag{III.80}$$

et le vecteur "bra" associé comme un vecteur ligne

$$\langle \varphi \mid = (c_0^*, c_1^*, c_2^*, \dots) \tag{III.81}$$

qui sont obtenus à partir des vecteurs de base $\mid n\rangle$ orthonormés qui diagonalisent le Hamiltonien du problème étudié[19].

[17] Ceci est également valable pour tout autre opérateur $\widehat{A}$ qui représente une observable
[18] Nous verrons que cette base a d'ailleurs été utilisée par Heisenberg.
[19] Voir chapitre II : La méthode algébrique.

Par exemple, nous verrons dans le cas de l'oscillateur harmonique à une dimension :

$$\mid 0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} ; \mid 1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} ; \mid 2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} ; \text{etc} \tag{III.82}$$

Considérons maintenant une grandeur physique représentée par l'opérateur $\widehat{A}$, il vient :

$$\mid \phi\rangle = \widehat{A} \mid \varphi\rangle = \sum_n \widehat{A} \mid n\rangle\langle n \mid \varphi\rangle \tag{III.83}$$

Par ailleurs,

$$\mid \phi\rangle = \sum_{n'} \mid n'\rangle\langle n' \mid \phi\rangle \tag{III.84}$$

Or cet état est complètement déterminé lorsqu'on connaît les coefficients $\langle n' \mid \phi\rangle$. Ces coefficients sont obtenus à partir de (III.83) qui peut s'écrire

$$\langle n' \mid \phi\rangle = \sum_n \langle n' \mid \widehat{A} \mid n\rangle\langle n \mid \varphi\rangle \tag{III.85}$$

d'où

$$\mid \phi\rangle = \sum_{n'} \sum_n \mid n'\rangle\langle n' \mid \widehat{A} \mid n\rangle\langle n \mid \varphi\rangle \tag{III.86}$$

Il suffit donc de connaître les éléments de matrice

$$A_{n'n} = \langle n' \mid \widehat{A} \mid n\rangle \tag{III.87}$$

dans une base particulière.

Exercice : Application de l'oscillateur harmonique à une dimension (1D)
En se servant des opérateurs de création et de destruction $\hat{a}^+$ et $\hat{a}$,

1. Calculez les matrices $\widehat{H}, \hat{x}, \hat{p}_x$ dans la base orthonormée de l'oscillateur à une dimension :

$$\widehat{H} \mid n\rangle = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \mid n\rangle$$

2. Vérifiez la relation matricielle

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i}\hat{1}$$

3. Que vaut la valeur moyenne $\langle \Psi(t) \mid \widehat{H} \mid \Psi() \rangle$ dans l'état

$$\mid \Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mid 0\rangle\ e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_0 t} + \mid 1\rangle\ e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_1 t})$$

Solution

1. Dans le cas de l'oscillateur harmonique à 1D, l'opérateur $\widehat{H}$ associé à l'énergie du système s'écrit :

$$\widehat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right)$$

et ses éléments de matrices dans la base orthonormée $|n\rangle$:

$$\langle n'|\widehat{H}|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\ \delta_{n,n'}$$

où

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

correspond à l'état fondamental d'énergie $\mathcal{E}_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$;

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

au premier état excité d'énergie $\mathcal{E}_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$, etc.

Dans cette base, la matrice du hamiltonien $\widehat{H}$ est donc une matrice diagonale :

$$\widehat{H} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega}{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2}\hbar\omega & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{pmatrix}$$

Les matrices des opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}_x$ sont obtenues en tenant compte des relations :

$$\begin{aligned}\langle n'|\hat{x}|n\rangle &= \frac{x_0}{\sqrt{2}}\langle n'|(\hat{a}^+ + \hat{a})|n\rangle \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}}(\sqrt{n+1}\,\delta_{n',n+1} + \sqrt{n}\,\delta_{n',n-1})\end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}x_0 &= \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \\ \langle n'|\hat{p}_x|n\rangle &= i\frac{p_0}{\sqrt{2}}\langle n'|(\hat{a}^+ - \hat{a})|n\rangle\end{aligned}$$

de même

$$= \frac{p_0}{\sqrt{2}}(i\sqrt{n+1}\,\delta_{n',n+1} - i\sqrt{n}\,\delta_{n',n-1})$$

avec

$$p_0 = (m\hbar\omega)^{1/2}$$

On est alors conduit aux matrices suivantes :

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \begin{array}{c} \\ \langle 0| \\ \langle 1| \\ \langle 2| \\ \langle 3| \end{array} \begin{array}{c} |0\rangle^* \quad |1\rangle^* \quad \cdots \\ \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & & \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & & \end{pmatrix}\end{array}$$

$$\hat{p}_x = \frac{p_0}{\sqrt{2}} \begin{array}{c} \\ \langle 0| \\ \langle 1| \\ \langle 2| \\ \langle 3| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} |0\rangle & |1\rangle & \cdots \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ i\sqrt{1} & 0 & -i\sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & i\sqrt{2} & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & \\ 0 & 0 & i\sqrt{3} & 0 & & \end{pmatrix} \end{array}$$

2. En se servant de ces matrices, on peut montrer que

$$\boxed{\hat{p}_x\,\hat{x} - \hat{x}\,\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\hat{1}}$$

où $\hat{1}$ est la matrice unité

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Une autre manière de démontrer cette relation est de tenir compte de la base orthonormale $\{|n\rangle\}$:

$$\begin{aligned} \langle n|\hat{p}_x\,\hat{x}|n\rangle &= \sum_{n'} \langle n|\hat{p}_x|n'\rangle\langle n'|\hat{x}|n\rangle \\ &= \langle n|\hat{p}_x|n+1\rangle\langle n+1|\hat{x}|n\rangle + \langle n|\hat{p}_x|n-1\rangle\langle n-1|\hat{x}|n\rangle \\ &= -i\sqrt{n+1}\frac{p_0}{\sqrt{2}}.\sqrt{n+1}\frac{x_0}{\sqrt{2}} + i\sqrt{n}\frac{p_0}{\sqrt{2}}.\sqrt{n}\frac{x_0}{\sqrt{2}} = -i\frac{\hbar}{2} \end{aligned}$$

et

$$\langle n|\hat{x}\,\hat{p}_x|n\rangle = i\frac{\hbar}{2}$$

d'où

$$\langle n|[\hat{p}_x, \hat{x}]|n\rangle = \frac{\hbar}{i}$$

3. Valeur moyenne de l'énergie dans l'état $|\Psi(t)\rangle$:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_0 t}|0\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_1 t}|1\rangle\right)$$

De $\widehat{H}|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle = \left(n+\frac{1}{2}\right)\ \hbar\omega|n\rangle$, il vient :

$$\langle H\rangle = \langle\Psi(t)|\widehat{H}|\Psi(t)\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_0 t}, \frac{1}{\sqrt{2}}e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_1 t}, 0, 0, \dots\right)\begin{pmatrix}\frac{\hbar\omega}{2} & & & \\ & \frac{3\hbar\omega}{2} & & \\ & & \frac{5\hbar\omega}{2} & \\ & & & \dots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_0 t}\\ \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_1 t}\\ 0\\ 0\\ \vdots\end{pmatrix}$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_0 t}, \frac{1}{\sqrt{2}}e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_1 t}, 0, 0, \dots\right)\begin{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\hbar\omega}{2} & e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_0 t}\\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{3\hbar\omega}{2} & e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_1 t}\\ & 0 & \\ & 0 & \\ & \vdots & \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2}.\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{2}.\frac{3\hbar\omega}{2} + 0 + 0 + \dots = \hbar\omega$$

que nous pouvons encore déterminer de la manière suivante :

$$\langle H\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle 0|e^{i\varepsilon_0\frac{t}{\hbar}} + \langle 1|e^{i\varepsilon_1\frac{t}{\hbar}}\right)\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right)\ \hbar\omega\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_0 t}|0\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_1 t}|1\rangle\right)$$
$$= \frac{1}{2}\ \hbar\omega\ \left\{1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right\} = \hbar\omega$$

De même, dans la représentation des coordonnées : $\Psi(x,t) = \langle x|\Psi(t)\rangle$

avec $\quad \langle x|0\rangle = \varphi_0(x) \qquad \langle x|1\rangle = \varphi_1(x)$

On peut montrer que :

$$\langle H\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_0^*(x)\ e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_0 t} + \varphi_1^*(x)\ e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon_1 t}\right)\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega\hat{x}^2\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_0(x)\ e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_1 t} + \varphi_1(x)\ e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_1 t}\right)$$
$$= \hbar\omega$$

mais les calculs sont nettement plus élaborés.

III.2.8 Dégénérescence d'un niveau d'énergie

La notion de dégénérescence d'un niveau d'énergie discret est intimement liée à la symétrie[20] et au degré de liberté du système quantique étudié.
On dit qu'un niveau d'énergie E_n est g_n fois dégénéré lorsque à ce niveau correspondent g_n états $|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle$, avec $\alpha : 1, 2, \ldots, g_n$, comme le montre schématiquement la figure III.5.

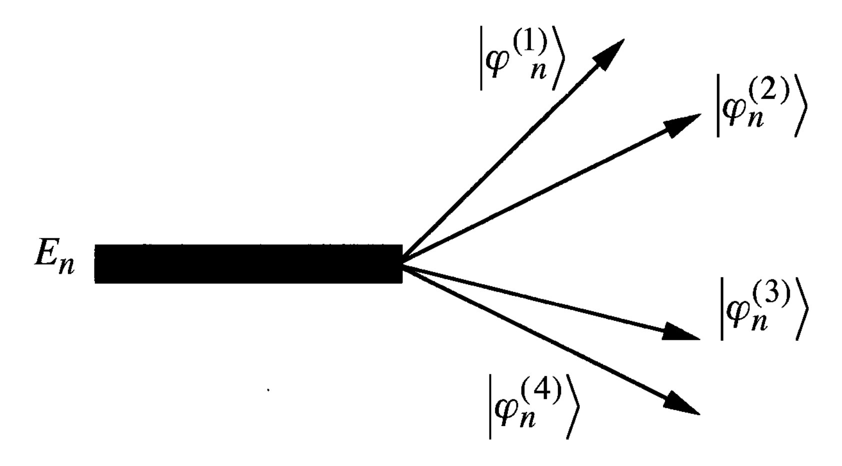


Figure III.5 : *Dégénérescence du niveau d'énergie* E_n : $g_n = 4$.

Considérons les deux exemples de systèmes quantiques respectivement constitués par la particule enfermée dans un cube et l'oscillateur harmonique à deux dimensions :

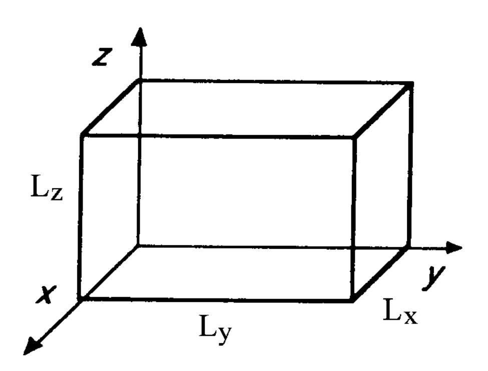


Figure III.6

Soit une particule confinée dans une enceinte parallélipipédique de côtés L_x, L_y, L_z (voir Fig. III.6).

[20]En théorie des groupes, au niveau d'énergie E_n correspond la "représentation irréductible" Γ_n dont la matrice possède la dimension g_n et aux vecteurs d'état $|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle$ sont associées les g_n fonctions de base de Γ_n.

Supposons que son énergie soit uniquement cinétique. La détermination de la fonction d'onde $\varphi(x, y, z)$ et de l'énergie associées à un état discret de la particule se ramène à la résolution de l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}\right]\varphi(x,y,z) \equiv E\ \varphi(x,y,z) \qquad \text{(III.88)}$$

qui est la généralisation à 3D du problème d'une particule confinée entre deux murs de potentiel représenté à la figure III.7.

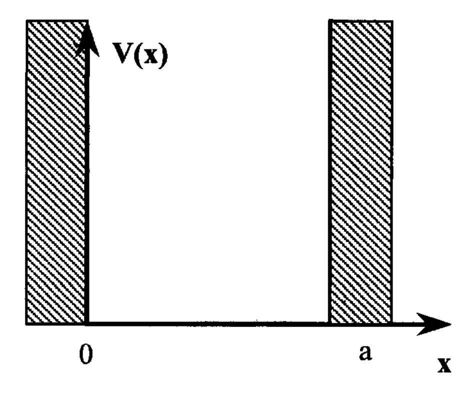


Figure III.7 : *Particule dans un puits de potentiel à une dimension*

La fonction d'onde doit donc satisfaire aux conditions aux limites :

$$\varphi(0,y,z) = \varphi(L_x,y,z) = 0 \qquad \text{(III.89-a)}$$
$$\varphi(x,0,z) = \varphi(x,L_y,z) = 0 \qquad \text{(III.89-b)}$$
$$\varphi(x,y,0) = \varphi(x,y,L_z) = 0 \qquad \text{(III.89-c)}$$

Pour résoudre ce problème nous allons utiliser la "méthode de séparation des variables". En effet, l'hamiltonien H se décompose en trois termes indépendants :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_x + \widehat{H}_y + \widehat{H}_z \qquad \text{(III.90)}$$

On peut donc chercher des solutions sous la forme d'un produit :

$$\varphi(x,y,z) = \varphi(x).\varphi(y).\varphi(z) \qquad \text{(III.91)}$$

Portant cette expression dans l'équation de Schrödinger nous conduit à l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{1}{\varphi(x)}\frac{d^2\varphi(x)}{d\,x^2}+\frac{1}{\varphi(y)}\frac{d^2\varphi(y)}{d\,y^2}+\frac{1}{\varphi(z)}\frac{d^2\varphi(z)}{d\,z^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}E \qquad \text{(III.92)}$$

Nous constatons que chaque terme du nombre de gauche de (III.92) ne dépend que d'une seule variable indépendante.

En conséquence, pour que la somme des termes soit une constante, chacun des termes doit lui-même être égal à une constante, c.-à-d. :

$$\frac{1}{\varphi(x)}\frac{d^2\varphi(x)}{d\,x^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}E_x \tag{III.93-a}$$

$$\frac{1}{\varphi(y)}\frac{d^2\varphi(y)}{d\,y^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}E_y \tag{III.93-b}$$

$$\frac{1}{\varphi(z)}\frac{d^2\varphi(z)}{d\,z^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}E_z \tag{III.93-c}$$

avec

$$E = E_x + E_y + E_z \tag{III.94}$$

L'équation aux dérivées partielles (III.92) est donc scindée en trois équations différentielles à une seule variable dont nous connaissons les solutions (voir exercices chap. II) :

$$\varphi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \varphi_{n_x}(x)\varphi_{n_y}(y).\varphi_{n_z}(z) \tag{III.95-a}$$

et

$$E_{n_x,n_y,n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} \tag{III.95-b}$$

avec

$$\varphi_{n_x}(x) = \left(\frac{2}{L_x}\right)^{1/2}\sin\frac{n_x\pi x}{L_x} \quad ; \quad E_{n_x} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m\,L_x^2}n_x^2\ (n_x : 1,2,3,\dots) \tag{III.95-c}$$

et des expressions similaires pour $\varphi_{n_y}(y),\ E_{n_y}$ et $\varphi_{n_z}(z),\ E_{n_z}$.

Nous remarquons que c'est un problème à 3 degrés de liberté qui nécessite 3 nombres quantiques n_x, n_y, n_z et que à un niveau d'énergie E_{n_x,n_y,n_z} correspond une seule fonction d'onde $\varphi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z)$. Il n'y a donc pas de dégénérescence car pour chaque niveau d'énergie $g_{n_x,n_y,n_z} = 1$.

Par contre, si nous considérons une boîte quantique cubique, ($L_x = L_y = L_z = L$), la symétrie de notre système quantique augmente et les solutions du problème se ramènent aux expressions :

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) = (n_x^2+n_y^2+n_z^2)\varepsilon_0 \tag{III.96-a}$$

où

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m\,L^2} \tag{III.96-b}$$

et

$$\varphi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}\sin\frac{n_x\pi x}{L}\sin\frac{n_y\pi y}{L}\sin\frac{n_z\pi z}{L} \tag{III.96-c}$$

Les 3 premiers niveaux d'énergie et leur dégénérescence sont représentés à la figure III.8.

$E_3 = 9\varepsilon_0$ → $\varphi_{1,2,2}(x,y,z)$, $\varphi_{2,1,2}(x,y,z)$, $\varphi_{2,2,1}(x,y,z)$ $g_3 = 3$

$E_2 = 6\varepsilon_0$ → $\varphi_{1,1,2}(x,y,z)$, $\varphi_{1,2,1}(x,y,z)$, $\varphi_{2,1,1}(x,y,z)$ $g_2 = 3$

$E_1 = 3\varepsilon_0$ → $\varphi_{1,1,1}(x,y,z)$ $g_1 = 1$

Figure III.8 : *Dégénérescence des niveaux d'énergie de la boîte cubique*

En conclusion, si la symétrie du système quantique augmente, la dégénérescence des niveaux d'énergie augmente aussi.
Montrons maintenant que les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à 2 dimensions (dans le plan x,y) présente également une dégénérescence, lorsque la fréquence angulaire d'oscillation ω est la même dans les directions x et y.
Tout comme pour le problème de la boîte quantique, la "méthode de séparation des variables" conduit immédiatement aux solutions

$$E_{n_x,n_y} = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega \tag{III.97-a}$$
$$\varphi_{n_x,n_y}(x,y) = \varphi_{n_x}(x).\varphi_{n_y}(y) \tag{III.97-b}$$

avec

$$\varphi_{n_x}(x) = \left(\frac{1}{2^n n_x!\sqrt{\pi}x_0}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2} H_{n_x}\left(\frac{x}{x_0}\right) \tag{III.97-c}$$
$$\varphi_{n_y}(y) = \left(\frac{1}{2^n n_y!\sqrt{\pi}x_0}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{x_0}\right)^2} H_{n_y}\left(\frac{y}{x_0}\right) \tag{III.97-d}$$

où

$$x_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \tag{III.97-e}$$

représentées à la figure III.9.

$E_2 = 3\hbar\omega$ → $\varphi_0(x).\varphi_2(y)$, $\varphi_2(x).\varphi_0(y)$, $\varphi_1(x).\varphi_1(y)$ $g_2 = 3$

$E_1 = 2\hbar\omega$ → $\varphi_0(x).\varphi_1(y)$, $\varphi_1(x).\varphi_0(y)$ $g_1 = 2$

$E_0 = \hbar\omega$ → $\varphi_{0,0}(x,y) = \varphi_0(x).\varphi_0(y)$ $g_0 = 1$

Figure III.9 : *Dégénérescence des niveaux d'énergie d'un oscillateur isotrope à 2 dimensions*

III.3 *Structure de l'espace de Hilbert ε_H et produits tensoriels d'espaces*

III.3.1 Introduction

Nous devons maintenant nous poser la question :
Quelle est la structure de l'espace de Hilbert dont nous avons besoin pour décrire un système quantique donné ?
Nous savons déjà que le mouvement d'une particule dans l'espace a trois degrés de liberté[21] se décrit dans l'espace de Hilbert $\mathcal{L}^2(R^3)$ par des fonctions $\Psi(x, y, z)$ de carré intégrable (sommable). Chaque degré de liberté est décrit dans un espace de Hilbert donné ; en l'occurrence à un déplacement de la particule suivant $0x$ correspond $\mathcal{L}^2(R)$. Par ailleurs, nous verrons que la particule peut aussi avoir un mouvement magnétique intrinsèque, donc un degré de liberté supplémentaire qui doit être décrit dans un espace de Hilbert différent.
En résumé : Un système quantique donné comportant N degrés de liberté est décrit dans un espace de Hilbert qui est "le produit tensoriel" des espaces de Hilbert associés à chacun des N degrés de liberté.
Dans la suite du cours, nous rencontrerons des applications directes, en particulier dans le cadre de la théorie des perturbations ou encore lors de l'étude du couplage des moments

[21]la particule qui se déplace suivant les directions $0x, 0y, 0z$

angulaires, de l'interaction spin-orbite, de l'atome d'Hélium ou de systèmes à plusieurs particules.
Ici, nous reprenons seulement les éléments essentiels de la structure de ε_H ; les propriétés mathématiques principales des produits tensoriels d'espaces de Hilbert sont exposés dans l'appendice III.13.

III.3.2 Vecteur d'état

Considérons deux espaces de Hilbert ε_1 et ε_2 et respectivement deux opérations $\widehat{A}_{\varepsilon_1}|\Psi\rangle \in \varepsilon_1$ et $\widehat{B}_{\varepsilon_2}|\phi\rangle \in \varepsilon_2$. On peut alors associer, aux kets $|\Psi\rangle$ et $|\phi\rangle$ et aux opérateurs $\widehat{A}_{\varepsilon_1}$ et $\widehat{B}_{\varepsilon_2}$, un troisième espace de Hilbert ε et un ket $|\chi\rangle$ par les produits tensoriels (produit direct)

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \otimes \varepsilon_2 \tag{III.98}$$

et

$$|\chi\rangle = |\Psi\rangle \otimes |\phi\rangle \equiv |\Psi;\phi\rangle \tag{III.99}$$

Le produit scalaire de $|\chi\rangle$ par $|\chi'\rangle$

$$|\chi'\rangle = |\Psi'\rangle \otimes |\phi'\rangle \equiv |\Psi';\phi'\rangle$$

est alors décomposable de la manière suivante :

$$\langle\chi|\chi'\rangle = \langle\Psi|\Psi'\rangle.\langle\phi|\phi'\rangle \tag{III.100}$$

III.3.3 Action des opérateurs

On définit le produit tensoriel, $\widehat{C}_\varepsilon = \widehat{A}_{\varepsilon_1} \otimes \widehat{B}_{\varepsilon_2}$, des deux opérateurs, $\widehat{A}_{\varepsilon_1}$ et $\widehat{B}_{\varepsilon_2}$, par la règle[22] :

$$(\widehat{A}_{\varepsilon_1} \otimes \widehat{B}_{\varepsilon_2})|\chi\rangle = \widehat{A}_{\varepsilon_1}|\Psi\rangle \otimes \widehat{B}_{\varepsilon_2}|\phi\rangle \tag{III.101}$$

$$\text{avec} \qquad [\widehat{A}_{\varepsilon_1}, \widehat{B}_{\varepsilon_2}] = 0 \tag{III.102}$$

[22]Rappelons que les éléments de la matrice $\widehat{C}_\varepsilon$ (qui est le produit tensoriel ou encore le produit direct de la matrice $\widehat{A}_{\varepsilon_1}$ par la matrice $\widehat{B}_{\varepsilon_2}$: $\widehat{C}_\varepsilon = \widehat{A}_{\varepsilon_1} \otimes \widehat{B}_{\varepsilon_2}$) sont donnés par : $c_{k\ell,ij} = a_{k\ell} b_{ij}$, c.-à-d.

$$\widehat{C}_\varepsilon = \begin{pmatrix} a_{11}\widehat{B}_{\varepsilon_2} & a_{12}\widehat{B}_{\varepsilon_2} & \dots \\ a_{21}\widehat{B}_{\varepsilon_2} & a_{22}\widehat{B}_{\varepsilon_2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \end{pmatrix}$$

On peut prolonger l'opérateur $\widehat{A}_{\varepsilon_1}$ dans ε par la produit tensoriel

$$\widehat{A}_{\varepsilon} = \widehat{A}_{\varepsilon_1} \otimes \widehat{1}_{\varepsilon_2} \tag{III.103}$$

où $\widehat{1}$ est l'opérateur identité dans ε_2.

III.3.4 Base factorisée

Nous savons que le vecteur $|\Psi\rangle$ représentant l'état du système dans l'espace ε_1 peut s'écrire

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle \tag{III.104}$$

où l'ensemble des vecteurs $|\varphi_n\rangle$ forme une base orthonormée et complète dans ε_1.
De même, on a pour $|\phi\rangle \in \varepsilon_2$

$$|\phi\rangle = \sum_{n'} c_{n'} |\varphi_{n'}\rangle \tag{III.105}$$

où l'ensemble des vecteurs forme une base orthonormée et complète dans ε_2.
Ceci nous permet d'écrire le ket $|\chi\rangle \in \varepsilon$ sous la forme factorisée :

$$|\chi\rangle = \sum_{n,n'} c_n . c_{n'} |\varphi_n\rangle \otimes |\varphi_{n'}\rangle \tag{III.106}$$

Le produit scalaire $\langle\chi|\chi'\rangle$ devient :

$$\langle\chi|\chi'\rangle = \sum_{n,n'} (c\prime^*_n c_n)(c\prime^*_{n'} c_{n'})$$

ou encore :

$$\langle\chi|\chi'\rangle = \sum_{n,n'} \gamma_{n,n'} \tag{III.107}$$

et un élément de matrice $\langle\chi|\widehat{C}_\varepsilon|\chi'\rangle$ s'écrit :

$$\langle\chi|\widehat{C}_\varepsilon|\chi'\rangle = \sum_{n,n'} \gamma_{n,n'} \langle\varphi_n|\widehat{A}_{\varepsilon_1}\varphi'_n\rangle . \langle\varphi_{n'}|\widehat{B}_{\varepsilon_2}\varphi'_{n'}\rangle \tag{III.108}$$

Nous allons voir que cette dernière relation est d'une importance capitale en théorie de perturbation, en particulier pour l'oscillateur harmonique à deux dimensions.
Enfin, en tenant compte de la relation (III.103), l'application de l'opérateur $\widehat{A}_{\varepsilon_1}$ au vecteur d'état $|\chi\rangle$ peut s'écrire :

$$\widehat{A}_{\varepsilon_1}|\chi\rangle = \sum_{n,n'} \gamma_{n,n'} (\widehat{A}_{\varepsilon_1}|\varphi_n\rangle) \otimes |\varphi_{n'}\rangle \tag{III.109}$$

III.3.5 Exemple : Oscillateur à 2 dimensions

L'étude de ce système dans la représentation des coordonnées (voir paragraphe III.2.7) nous conduit aux solutions

$$\widehat{H}|n_x;n_y\rangle = \varepsilon_{n_x;n_y}|n_x;n_y\rangle$$

avec

$$|n_x;n_y\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle$$

$$\varepsilon_{n_x;n_y} = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega$$

dans les notations des vecteurs d'états.
Afin d'alléger les calculs, considérons les premiers états :
Au niveau d'énergie de l'état fondamental $\varepsilon_{0,0} = \hbar\omega$, on peut associer le vecteur $|0\rangle \otimes |0\rangle$ qui est le produit direct des vecteurs $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ et $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ dont le résultat vaut

$$\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix}$$

De même, au niveau d'énergie du 1er état excité $\varepsilon_{1,0} = \varepsilon_{0,1} = 2\hbar\omega$ correspondent les vecteurs

$$|1\rangle \otimes |0\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix}$$

$$|0\rangle \otimes |1\rangle = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix}$$

et finalement à $\varepsilon_{1,1} = \varepsilon_{0,2} = \varepsilon_{2,0}$ correspondent les vecteurs

$$|1\rangle \otimes |1\rangle = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$$

$$|0\rangle \otimes |2\rangle$$

et

$$|2\rangle \otimes |0\rangle$$

Application des opérateurs :

1. Opérateur hamiltonien :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_x \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \widehat{H}_y$$

ou encore

$$\widehat{H} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar\omega & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar\omega & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\hbar\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\hbar\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\hbar\omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}\hbar\omega \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \hbar\omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\hbar\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\hbar\omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3\hbar\omega \end{pmatrix}$$

2. Que devient l'opérateur $\hat{x} \otimes \hat{y}$ dans cet espace à 2 dimensions ?

III.4 *Le processus de mesure et sa description quantique*

Lorsqu'on effectue une mesure sur un système physique, on a toujours besoin d'un appareil de mesure. Cet appareil entre donc en interaction avec le système physique et le perturbe nécessairement. Nous appellerons les propriétés mesurées des *observables*. Par exemple, l'état de polarisation de la lumière, l'état du spin du faisceau d'atomes dans l'expérience de Stern-Gerlach.

III.4.1 Description du processus de mesure à l'aide d'un opérateur

Supposons qu'avant la mesure le système se trouve dans l'état $|\,\Psi\rangle$. En mécanique quantique, on associe à la grandeur physique A un opérateur $\widehat{A}$ et le processus expérimental consistant à mesurer une grandeur physique n'est rien d'autre que l'application de cet

opérateur [23] sur l'état $\mid \Psi\rangle$ du système :

$$\widehat{A} \mid \Psi\rangle$$

Après la mesure le système va se trouver dans un des états [24] propres de l'opérateur $\widehat{A}$ donné par l'équation

$$\widehat{A} \mid \varphi_{a_n}^{(\alpha)}\rangle = a_n \mid \varphi_{a_n}^{(\alpha)}\rangle \tag{III.110}$$

qui indique que les valeurs possibles des mesures sont les valeurs propres de $\widehat{A}$ et les états $\mid \varphi_{a_n}^{(\alpha)}\rangle$ forment une base complète orthonormée ; α caractérisant la multiplicité de la valeur propre a_n.
Cependant, il est généralement impossible d'annoncer d'avance la valeur a_n que la mesure fournira effectivement. Mais nous pouvons toujours écrire l'état $\mid \Psi\rangle$ comme une combinaison linéaire

$$\mid \Psi\rangle = \sum_{n,\alpha} c_{a_n}^{(\alpha)} \mid \varphi_{a_n}^{(\alpha)}\rangle = \sum_{n,\alpha} \langle \varphi_{a_n}^{(\alpha)} \mid \Psi\rangle \mid \varphi_{a_n}^{(\alpha)}\rangle \tag{III.111}$$

et faire la prédiction statistique suivante : la probabilité a priori pour qu'une mesure de $\widehat{A}$ fournisse la valeur propre a_n vaut

$$P_{a_n} = \sum_{\alpha} \mid \langle \varphi_{a_n}^{(\alpha)} \mid \Psi\rangle \mid^2 \tag{III.112}$$

L'état du système a donc été modifié. Admettons pour simplifier l'écriture qu'il n'y a pas de dégénérescence (c.-à-d. l'indice α disparaît). Dans ce cas nous pouvons décrire le processus de mesure par la relation

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{a_n} \mid \widehat{A} \mid \Psi\rangle &= \sum_n \langle \varphi_{a_n} \mid \widehat{A} \mid \varphi_{a_n}\rangle \langle \varphi_{a_n} \mid \Psi\rangle \\ &= a_n \langle \varphi_{a_n} \mid \Psi\rangle \end{aligned} \tag{III.113}$$

et nous dirons que la valeur a_n est obtenue avec la probabilité $\mid \langle \varphi_{a_n} \mid \Psi\rangle \mid^2$.
La valeur moyenne $\widehat{A}$ de cet opérateur est obtenue après un grand nombre de mesures sur un état $\mid \Psi\rangle$ préparé identiquement.

[23] Remarquons que l'opérateur doit agir sur un vecteur d'état $\mid \Psi\rangle$ de l'espace linéaire d'Hilbert et de ce fait doit être un opérateur linéaire, c.-à-d. :

$$\widehat{A}(c_1 \mid \Psi_1\rangle + c_2 \mid \Psi_2\rangle) = c_1\widehat{A} \mid \Psi_1\rangle + c_2\widehat{A} \mid \Psi_2\rangle$$

[24] En accord avec le principe de décomposition spectrale.
car nous pouvons lire la valeur a_n enregistrée sur l'appareil de mesure.

Si $\mid \Psi\rangle$ est un des états propres $\mid \varphi_{a_n}\rangle \equiv\mid \varphi_n\rangle$, la valeur moyenne $\langle A\rangle$ est égale à la valeur propre a_n.
Par contre si $\mid \Psi\rangle$ est représenté par une combinaison linéaire des états propres $\mid \varphi_n\rangle$ telle que :

$$\begin{aligned} \mid \Psi\rangle = c_1 \mid \varphi_1\rangle + c_3 \mid \varphi_3\rangle \\ \text{avec} \quad c_1 = \langle\varphi_1 \mid \Psi\rangle \quad \text{et} \quad c_3 = \langle\varphi_3 \mid \Psi\rangle \end{aligned} \tag{III.114}$$

La valeur moyenne est donnée par l'expression

$$\langle A\rangle = \frac{\langle\Psi \mid \widehat{A} \mid \Psi\rangle}{\langle\Psi \mid \Psi\rangle} = \frac{a_1 \mid c_1 \mid^2 + a_3 \mid c_3 \mid^2}{\mid c_1 \mid^2 + \mid c_3 \mid^2} \tag{III.115}$$

qui est une moyenne pondérée par les valeurs propres des états accessibles. Nous pouvons donc considérer que cette moyenne est le résultat d'un grand nombre de mesures sur l'état $\mid \Psi\rangle$.

III.4.2 Notions essentielles sur les opérateurs associés à une grandeur physique

1. *Opérateur hermitien et linéaire*
   Nous savons déjà que les opérateurs $\widehat{A}$, qui nous intéressent en physique quantique, sont des opérateurs linéaires et hermitiens $\widehat{A} = \widehat{A}^+$ car la mesure d'une grandeur physique conduit toujours à une quantité réelle. Soit $|\varphi_n\rangle$ une base orthonormale de l'espace ε_H.
   Les opérateurs satisfont alors aux relations suivantes :

$$\widehat{A}(c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle) = c_1\widehat{A}|\varphi_1\rangle + c_2\widehat{A}|\varphi_2\rangle \tag{III.116}$$

   quels que soient les coefficients c_1 et c_2.
   De plus,

$$(\widehat{A} + \widehat{B})|\varphi_n\rangle = \widehat{A}|\varphi_n\rangle + \widehat{B}|\varphi_n\rangle$$

   et

$$(\widehat{A}.\widehat{B})|\varphi_n\rangle = \widehat{A}(\widehat{B}|\varphi_n\rangle)$$

2. *Eléments d'un opérateur matriciel $\widehat{A}$ dans la base $|\varphi_n\rangle \equiv |n\rangle$*
   La valeur moyenne de la grandeur physique A est donnée par la trace :

$$\langle A\rangle = \text{Tr}\ \widehat{A} = \sum_n \langle n|\widehat{A}|n\rangle$$

qui est la somme de ses éléments diagonaux. Rappelons que cette quantité est indépendante de la base $|n\rangle$ choisie.
L'écart quadratique moyen de A, qui représente l'imprécision de mesure ou encore les fluctuations quantiques autour de la valeur moyenne, est donnée par

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2} = \sqrt{\sum_{n'} |\langle n|\widehat{A}|n'\rangle|^2 - \langle n|A|n\rangle\langle n|A|n\rangle}$$
$$= \sqrt{\sum_{n'\neq n} |\langle n|A|n'\rangle|^2}$$

c.-à-d. les éléments non-diagonaux de la matrice $\widehat{A}$.

3. *Algèbre des commutateurs*
Le commutateur entre deux opérateurs $\widehat{A}, \widehat{B}$ s'écrit :

$$[\widehat{A}, \widehat{B}]|\varphi_n\rangle = (\widehat{A}\ \widehat{B})|\varphi_n\rangle - (\widehat{B}\ \widehat{A})|\varphi_n\rangle$$

et doit toujours être appliqué à une base de vecteurs d'état $|\varphi_n\rangle$.
On peut aisément établir les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned}
[\widehat{A}, \widehat{B}] &= -[\widehat{B}, \widehat{A}] \\
[\widehat{A}, \widehat{B} + \widehat{C}] &= [\widehat{A}, \widehat{B}] + [\widehat{A}, \widehat{C}] \\
[\widehat{A}, \widehat{B}\ \widehat{C}] &= [\widehat{A}, \widehat{B}]\widehat{C} + \widehat{B}[\widehat{A}, \widehat{C}] \\
[\widehat{A}\ \widehat{B}, \widehat{C}] &= \widehat{A}[\widehat{B}, \widehat{C}] + [\widehat{A}, \widehat{C}]\widehat{B} \\
[\widehat{A}, (\widehat{B})^\gamma] &= \sum_{\beta=0}^{\gamma-1} (\widehat{B})^\beta [\widehat{A}, \widehat{B}] (\widehat{B})^{\gamma-\beta-1}
\end{aligned}$$

et l'identité de Jacoby :

$$[\widehat{A}, [\widehat{B}, \widehat{C}]] + [\widehat{B}, [\widehat{C}, \widehat{A}]] + [\widehat{C}, [\widehat{A}, \widehat{B}]] = 0$$

4. *Fonctions d'un opérateur $f(\widehat{A})$ et opérateur unitaire $\widehat{U}$*
Soit une fonction $f(x)$ développable en série entière $f(x) = \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_\gamma x^\gamma$.
L'opérateur $f(\widehat{A})$ est alors défini par :

$$f(\widehat{A}) = \sum_{\gamma=0}^{\infty} c_\gamma (\widehat{A})^\gamma$$

En particulier,

$$e^{\widehat{A}} = \hat{1} + \widehat{A} + \frac{1}{2}(\widehat{A})^2 + \cdots \frac{1}{\gamma!}(\widehat{A})^{\gamma}$$

Si $|\Psi\rangle$ est un vecteur propre de $\widehat{A}$ avec la valeur propre a, $|\Psi\rangle$ est également vecteur propre de $f(\widehat{A})$ avec la valeur propre $f(a)$:

$$f(\widehat{A})|\Psi\rangle = \sum_{\gamma} c_{\gamma} a^{\gamma} |\Psi\rangle = f(a)|\Psi\rangle$$

- Un opérateur $\widehat{U}$ est unitaire s'il est l'inverse de son adjoint : $\widehat{U}\,\widehat{U}^{+} = \widehat{U}^{+}\widehat{U} = \hat{1}$ où $\hat{1}$ est la matrice unité.
- En particulier, si $\widehat{A}$ est hermitien et λ réel, l'opérateur $\widehat{U} = e^{i\lambda\widehat{A}}$ est un opérateur unitaire.
- Un opérateur unitaire permet de passer d'un vecteur d'état $|\Psi\rangle$ au vecteur d'état $|\Psi'\rangle$ de ε_H par la transformation unitaire

$$|\Psi'\rangle = \widehat{U}|\Psi\rangle$$
$$\langle\Psi'| = \langle\Psi|\widehat{U}^{+}$$

Il en résulte la transformation entre opérateurs :

$$\widehat{A'} = \widehat{U}\widehat{A}\widehat{U}^{+}$$

car la valeur moyenne d'une grandeur physique

$$\langle\Psi'|\widehat{A'}|\Psi'\rangle = \langle\Psi|\widehat{U}^{+}\;\widehat{U}\;\widehat{A}\;\widehat{U}^{+}\;\widehat{U}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\widehat{A}|\Psi\rangle$$

est indépendante de la base choisie.
Une transformation unitaire infinitésimale est définie par

$$(\varepsilon \text{ réel infinitésimal}) : \widehat{U} = 1 + i\varepsilon\,\widehat{A} \qquad \text{où } \widehat{A} = \widehat{A}^{+}$$

III.4.3 Commutateurs et grandeurs physiques simultanément mesurables

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, l'expérience montre que certaines grandeurs physiques sont simultanément mesurables et que d'autres ne le sont pas. Ainsi, les trois coordonnées, x, y, z d'une particule matérielle sont simultanément mesurables et, s'il n'y a pas de champ magnétique, il en est de même pour les trois composantes p_x, p_y, p_z de la quantité de mouvement.

Par contre, les couples de grandeurs (canoniquement conjuguées) $(x, p_x); (y, p_y); (z, p_z)$ ne sont pas simultanément mesurables mais donnent lieu aux relations d'indétermination d'Heisenberg

$$\Delta x.\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \tag{III.117}$$

$$\Delta y.\Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \tag{III.118}$$

$$\Delta z.\Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \tag{III.119}$$

qui découlent de la coexistence des phénomènes de diffraction des ondes et de collisions des photons avec les particules matérielles ou de celles-ci entre elles, c'est-à-dire du double aspect ondulatoire et corpusculaire que présentent et la matière et la lumière.
Des relations similaires existent d'ailleurs pour tout couple de grandeurs canoniquement conjuguées.
Or ces caractères de mesurabilité simultanée, que précisent ces *relations d'indétermination*, sont indépendants des forces qui entrent en jeu dans les expériences. Ils *constituent donc une des caractéristiques essentielles de la cinématique quantique* qui doivent être incluses dans notre représentation des grandeurs physiques par des opérateurs.
Considérons un système pour lequel l'hamiltonien H admet comme niveaux d'énergies $E_1, E_2, \ldots E_n$. Dans ce cas, les vecteurs d'état sont représentés par la base complète et orthonormée des vecteurs propres $|\varphi_n\rangle$. Cependant, très souvent, il y a dégénérescence, c.-à-d. qu'il existe plusieurs vecteurs d'état pour le même niveau d'énergie.

Nous avons donc besoin de deux ou plusieurs indices $n, n' \ldots$ pour représenter les états dégénérés du système. Supposons que le système est décrit par le vecteur d'état $\mid \varphi_{n,n'}\rangle$. L'indice supplémentaire n' correspondra à une autre observable du système et caractérise les valeurs propres d'un autre opérateur hermitien, différent de l'hamiltonien $\widehat{H}$. Ainsi, nous verrons que les observables : énergie, moment angulaire total, composante z du moment angulaire orbital de l'électron d'un atome d'hydrogène forment une base complète orthonormée de vecteurs d'état $\mid \varphi_{n,\ell,m_\ell}\rangle$.
Le fait que nous pouvons désigner le vecteur d'état du système par trois indices n, ℓ et m relatifs à trois valeurs propres de trois opérateurs hermitiens, montre que les trois observables ci-dessus sont simultanément mesurables, c.-à-d. qu'elles possèdent une base commune $|\varphi_{n,\ell,m_\ell}\rangle$. Des observables qui sont *simultanément mesurables* portent le nom d'*observables compatibles*. L'ensemble composé par le nombre maximum d'observables compatibles forme une base orthonormale complète d'états (les $\mid \varphi_{n,\ell,m_\ell}\rangle \equiv \mid n, \ell, m_\ell\rangle$).

Théorème :
Si les opérateurs relatifs aux deux observables $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ commutent : $[\widehat{A},\widehat{B}] = 0$, elles possèdent un système de vecteurs propres communs formant une base de l'espace des vecteurs d'état ε_H et réciproquement[25].
Supposons que $\mid \varphi_{n,n'}\rangle$ est un état propre commun aux opérateurs $\widehat{A}$ et $\hat{B}$, c'est-à-dire :

$$\widehat{A} \mid \varphi_{n,n'}\rangle = a_n \mid \varphi_{n,n'}\rangle \tag{III.120}$$

et

$$\hat{B} \mid \varphi_{n,n'}\rangle = b_{n'} \mid \varphi_{n,n'}\rangle \tag{III.121}$$

pour toutes les valeurs possibles des indices n et n'.

On a alors :

$$\widehat{A}\widehat{B} \mid \varphi_{n,n'}\rangle = \widehat{A}(\widehat{B} \mid \varphi_{n,n'}\rangle) = b_{n'}\widehat{A} \mid \varphi_{n,n'}\rangle = a_n b_{n'} \mid \varphi_{n,n'}\rangle$$

et

$$\widehat{B}\widehat{A} \mid \varphi_{n,n'}\rangle = \hat{B}(\widehat{A} \mid \varphi_{n,n'}\rangle) = a_n\hat{B} \mid \varphi_{n,n'}\rangle = a_n b_{n'} \mid \varphi_{n,n'}\rangle$$

Il en résulte que

$$(\widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A}) \mid \varphi_{n,n'}\rangle = 0 \tag{III.122}$$

et comme cette relation s'applique pour chaque n et n', il vient

$$\widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A} \equiv [\widehat{A},\widehat{B}] = 0 \tag{III.123}$$

Nous avons donc démontré la réciproque.
Montrons maintenant que si deux opérateurs commutent, ils possèdent nécessairement une base commune. Soit $|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle$, une base propre de l'opérateur $\widehat{B}$:

$$\widehat{B}|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle = b_n|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle \tag{III.124}$$

où $\alpha = 1 \ldots g_n$ représente le degré de dégénérescence.
Un vecteur propre de $\widehat{A}$ associé à la valeur propre a peut alors être décomposé sous la forme :

$$|\Psi_a\rangle = \sum_{n=0} \sum_{\alpha}^{g_n} \langle\varphi_n^{\alpha}|\Psi_a\rangle|\varphi_n^{\alpha}\rangle \tag{III.125-a}$$

[25]Rappelons que ce théorème est bien connu dans le cas des espaces finis et du calcul matriciel. Les deux matrices $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ sont alors diagonales.

ou encore

$$|\Psi_a\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle \tag{III.125-b}$$

où

$$|\phi_n\rangle = \sum_{\alpha}^{g_n} \langle\varphi_n^\alpha|\Psi_a\rangle|\varphi_n^\alpha\rangle \tag{III.126}$$

sont également des vecteurs propres de $\widehat{B}$ correspondant à la valeur propre b_n.
Montrons que les vecteurs d'état $|\phi_n\rangle$ sont également des vecteurs propres de $\widehat{A}$.
Comme $[\widehat{A}, \widehat{B}] = 0$, on a :

$$\widehat{B}\left((\widehat{A} - a)|\phi_n\rangle\right) = (\widehat{A} - a)\widehat{B}|\phi_n\rangle = b_n\left((\widehat{A} - a)|\phi_n\rangle\right) \tag{III.127}$$

Cette relation montre que les vecteurs propres $(\widehat{A} - a)|\phi_n\rangle$ sont des vecteurs propres de $\widehat{B}$, qui sont linéairement indépendants car les b_n sont distincts.
Cependant, on a également

$$\sum_n (\widehat{A} - a)|\phi_n\rangle = (\widehat{A} - a)|\Psi_a\rangle = 0 \tag{III.128}$$

Or, comme $|\Psi_a\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle$, ceci n'est possible que si chacun des vecteurs $(\widehat{A} - a)|\phi_n\rangle$ satisfait à la relation :

$$(\widehat{A} - a)|\phi_n\rangle = 0 \tag{III.129}$$

d'où $|\phi_n\rangle$ sont également vecteurs propres de $\widehat{A}$ et par conséquent $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ possèdent une base commune[26].
Nous verrons plus loin que cette propriété permettra de simplifier considérablement la recherche des valeurs et vecteurs propres des états stationnaires correspondant à l'opérateur hamiltonien. La relation (III.123) reçoit une interprétation directe lorsqu'on introduit une représentation matricielle pour les deux opérateurs $\widehat{A}$ et $\hat{B}$. En effet, nous savons que si l'on peut choisir une représentation qui permet de diagonaliser [27] à la fois $\widehat{A}$ et $\hat{B}$, il y a commutation des deux matrices associées aux opérateurs $\widehat{A}$ et $\hat{B}$.
L'ensemble des grandeurs physiques simultanément mesurables constitue un ensemble complet d'observables pour un système physique déterminé : E.C.O.C.

[26]Ces résultats s'appliquent également à tout vecteur propre $|\Psi_n^{(\alpha)}\rangle$ de valeur propre a_n et de degré de dégénérescence $\alpha : 1 \ldots g_n$.

[27]Les opérateurs $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ admettent alors un système d'axes communs (voir calcul matriciel, ou encore par exemple W.H. Louisell "Radiation and Noise in Quantum Electronics", McGraw-Hill (1964), p.5).

III.4.4 Grandeurs physiques non simultanément mesurables : Généralisation des relations d'incertitude de Heisenberg

Lorsqu'on ne peut pas trouver un ensemble de vecteurs d'états qui sont simultanément vecteurs propres de l'opérateur $\widehat{A}$ et de l'opérateur $\hat{B}$, les observables correspondantes ne sont pas compatibles et les opérateurs $\vec{A}$ et $\vec{B}$ ne commutent pas.
Ainsi, le fait que l'on ne peut déterminer avec une précision illimitée les observables x et p_x se traduit par la relation d'anti-commutation entre les opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}_x$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \qquad \text{(III.130)}$$

et l'incertitude de mesure Δx attachée à la position x et celle Δp_x attachée à la quantité de mouvement p_x sont déterminées par la relation d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta x.\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \qquad \text{(III.131)}$$

Exercice :
Par exemple, dans la représentation des coordonnées, nous savons que

$$\hat{x} = x$$

et

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

D'où la relation (III.130) s'écrit :

$$\begin{aligned}[\hat{x}, \hat{p}_x]\langle x \mid \Psi\rangle &= [\hat{x}, \hat{p}_x]\Psi(x) = (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\Psi(x) \\ &= \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial\Psi(x)}{\partial x} - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(x.\Psi(x)) = i\hbar\Psi(x)\end{aligned}$$

De ce qui précède, nous pouvons écrire en toute généralité la relation d'anticommutation de la manière suivante :

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = i\hat{C} \qquad \text{(III.132)}$$

dans le cas de deux observables non compatibles représentées par les opérateurs $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$.
Les erreurs probables, ΔA et ΔB, que nous commettons si nous mesurons soit A, soit B sont respectivement données par :

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 = \langle(\widehat{A} - \langle\widehat{A}\rangle)^2\rangle = \langle\Psi \mid \widehat{A}^2 \mid \Psi\rangle - \langle\Psi \mid \widehat{A} \mid \Psi\rangle^2 \\ (\Delta B)^2 = \langle(\widehat{B} - \langle\widehat{B}\rangle)^2\rangle = \langle\Psi \mid \widehat{B}^2 \mid \Psi\rangle - \langle\Psi \mid \widehat{B} \mid \Psi\rangle^2\end{aligned}$$

Elles ne peuvent donc être simultanément nulles pour aucun état du système.

Nous allons maintenant montrer que ces erreurs sont liées entre elles par l'importante relation d'incertitude

$$\Delta A.\Delta B \geq \frac{1}{2} \mid \langle \Psi \mid \hat{C} \mid \Psi \rangle \mid \tag{III.133}$$

En effet, il est aisé de voir que la relation

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = i\hat{C} \tag{III.134}$$

est satisfaite par les opérateurs déplacés

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{A}} &= \widehat{A} - \langle \widehat{A} \rangle \\ \widehat{\mathcal{B}} &= \widehat{B} - \langle \widehat{B} \rangle \end{aligned}$$

Par ailleurs, dans ces notations $(\Delta A)^2 = \langle \mathcal{A}^2 \rangle$ et $(\Delta B)^2 = \langle \mathcal{B}^2 \rangle$ et l'inégalité de Schwartz fournit [28]

$$\langle \mathcal{A}^2 \rangle . \langle \mathcal{B}^2 \rangle \geq \mid \langle \widehat{\mathcal{A}}.\widehat{\mathcal{B}} \rangle \mid^2$$

ou encore

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2.(\Delta B)^2 &\geq \left| \langle \frac{\widehat{\mathcal{A}}.\widehat{\mathcal{B}} + \widehat{\mathcal{B}}.\widehat{\mathcal{A}}}{2} + \frac{\widehat{\mathcal{A}}.\widehat{\mathcal{B}} - \widehat{\mathcal{B}}.\widehat{\mathcal{A}}}{2} \rangle \right|^2 \\ &\geq \left| \langle \frac{\widehat{\mathcal{A}}.\widehat{\mathcal{B}} + \widehat{\mathcal{B}}.\widehat{\mathcal{A}}}{2} + i\frac{\widehat{C}}{2} \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

Le premier terme du membre de droite est un opérateur hermitien d'où sa valeur moyenne est réelle et

$$(\Delta A)^2.(\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4} \mid \langle \widehat{\mathcal{A}}.\widehat{\mathcal{B}} + \widehat{\mathcal{B}}.\widehat{\mathcal{A}} \rangle \mid^2 + \frac{1}{4} \mid \langle \hat{C} \rangle \mid^2 \geq \frac{1}{4} \mid \langle \hat{C} \rangle \mid^2$$

D'où l'on obtient bien

$$\Delta A.\Delta B \geq \frac{1}{2} \mid \langle \widehat{C} \rangle \mid$$

Notons que, dans le cas particulier des relations (III.123) et (III.131), $\widehat{A} = \hat{x}; \widehat{B} = \hat{p}_x$ et $\widehat{C} = \hbar \hat{1}$. Les équations (III.132) et (III.133) constituent une généralisation des relations d'incertitude introduites pour la première fois par Heisenberg.

---

[28]Ce théorème postule que si $f(x)$ et $g(x)$ sont des fonctions complexes, on a

$$\int \mid f(x) \mid^2 dx . \int \mid g(x) \mid^2 dx \geq \mid \int f(x) g(x) dx \mid^2$$

En conséquence, si les opérateurs $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ ne commutent pas,

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = i\,\widehat{C}$$

l'incertitude de mesure sur A et B est donnée par :

$$\Delta A.\Delta B \geq \frac{1}{2}|\langle \widehat{C} \rangle|$$

III.4.5 Exemples de fonctions d'opérateurs

Rappelons que :

$$e^{\lambda \widehat{A}} = \sum_n \frac{\lambda^n}{n!} \left(\widehat{A}\right)^n$$

1.

Soit :

$$f(\lambda) = e^{\lambda \widehat{A}}\ \widehat{B}\ e^{-\lambda \widehat{A}}$$

d'où

$$\frac{df(\lambda)}{d\lambda} = e^{\lambda \widehat{A}}\ [\widehat{A}, \widehat{B}]\ e^{-\lambda \widehat{A}}$$

et

$$\frac{d^2 f(\lambda)}{d^2 \lambda} = e^{\lambda \widehat{A}}\ [\widehat{A}, [\widehat{A}, \widehat{B}]]\ e^{-\lambda \widehat{A}}$$
$$\frac{d^3 f(\lambda)}{d^3 \lambda} = \qquad \vdots$$

Or :

$$f(\lambda) = f(0) + \frac{1}{1!}\ \frac{df(\lambda)}{d\lambda}\bigg|_{\lambda=0} .\lambda + \frac{1}{2!}\ \frac{d^2 f(\lambda)}{d^2\lambda}\bigg|_{\lambda=0} .\lambda^2 + \cdots$$

$$e^{\lambda \widehat{A}}\ \widehat{B}\ e^{-\lambda \widehat{A}} = \widehat{B} + \lambda[\widehat{A}, \widehat{B}] + \frac{\lambda^2}{2}[\widehat{A}, [\widehat{A}, \widehat{B}]] + \cdots$$

2. Montrez que

$$e^{\widehat{A}+\widehat{B}} = e^{\widehat{A}}\, e^{\widehat{B}}\, e^{-\frac{1}{2}[\widehat{A},\widehat{B}]}$$
$$\text{si} \quad [\widehat{A},[\widehat{A},\widehat{B}]] = 0$$
$$\text{et} \quad [\widehat{B},[\widehat{A},\widehat{B}]] = 0$$

Soit :

$$f(\lambda) = e^{\lambda\widehat{A}}\, e^{\lambda\widehat{B}}$$

d'où

$$\begin{aligned}\frac{df(\lambda)}{d\lambda} &= \widehat{A}\, e^{\lambda\widehat{A}}\, e^{\lambda\widehat{B}} + e^{\lambda\widehat{A}}\, e^{\lambda\widehat{B}}\, \widehat{B} \\ &= \widehat{A}\, e^{\lambda\widehat{A}}\, e^{\lambda\widehat{B}} + e^{\lambda\widehat{A}}\, \widehat{B}\, e^{-\lambda\widehat{A}}\, e^{\lambda\widehat{A}}\, e^{\lambda\widehat{B}}\end{aligned}$$

ou encore

$$\frac{df(\lambda)}{d\lambda} = \left(\widehat{A} + \underbrace{e^{\lambda\widehat{A}}\widehat{B}\, e^{-\lambda\widehat{A}}}_{(*)}\right)\, e^{\lambda\widehat{A}}\, e^{\lambda\widehat{B}}$$

avec

$$(*) = \widehat{B} + \lambda[\widehat{A},\widehat{B}] \qquad \text{si } [\widehat{A},[\widehat{A},\widehat{B}]] = 0$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned}\frac{df(\lambda)}{d\lambda} &= \left\{(\widehat{A}+\widehat{B}) + \lambda[\widehat{A},\widehat{B}]\right\} f(\lambda) \\ \ln f(\lambda) &= \underbrace{\ln f(0)} + \underbrace{(\widehat{A}+\widehat{B})}\int d\lambda + \underbrace{[\widehat{A},\widehat{B}]}\int \lambda\, d\lambda \\ \ln f(\lambda) &= 0 + (\widehat{A}+\widehat{B})\lambda + [\widehat{A},\widehat{B}]\frac{\lambda^2}{2}\end{aligned}$$

c.-à-d.

$$f(\lambda) = e^{\lambda\widehat{A}}\, e^{\lambda\widehat{B}} = e^{(\widehat{A}+\widehat{B})\lambda + [\widehat{A},\widehat{B}]\frac{\lambda^2}{2}}$$

et pour

$$\lambda = 1$$

$$e^{\widehat{A}+\widehat{B}} = e^{\widehat{A}}\, e^{\widehat{B}}\, e^{-\frac{1}{2}[\widehat{A},\widehat{B}]}$$

III.5 *L'équation d'évolution*

III.5.1 Conservation de la norme du vecteur d'état

L'étude d'un phénomène physique pose, du point de vue quantique, deux problèmes :

1. Le premier est la recherche, pour chaque grandeur physique, des seules valeurs possibles a priori ; c'est le problème des valeurs propres que nous venons d'aborder pour l'impulsion et l'énergie et d'autres grandeurs physiques importantes telles que le moment cinétique.

2. Le second problème se rapporte à la description de l'évolution du système. Cette évolution présente un caractère probabiliste : si l'état initial du système a été fixé par des mesures appropriées, nous ne pouvons généralement pas prédire avec certitude le résultat des mesures effectuées à un instant ultérieur donné, mais nous devons pouvoir calculer la probabilité pour qu'une telle mesure fournisse une valeur propre donnée. Ce caractère probabiliste de l'évolution est automatiquement et entièrement satisfait si nous admettons que la connaissance du vecteur d'état $\mid \Psi(t)\rangle$, à l'instant initial t_0, fixe univoquement son évolution ultérieure.

Or comme la somme des probabilités de tous les cas possibles correspond à la certitude que nous devons avoir à chaque instant, on a :

$$\langle\Psi(t) \mid \Psi(t)\rangle = 1 \tag{III.135}$$

L'équation qui détermine l'évolution du vecteur d'état $\mid \Psi(t)\rangle$ doit donc conserver la norme de celui-ci.
Dans le cadre des transformations linéaires, nous sommes ainsi amenés à poser

$$\mid \Psi(t)\rangle = \widehat{U}(t, t_0) \mid \Psi(t_0)\rangle \tag{III.136}$$

où $\widehat{U}(t, t_0)$ est un opérateur car il opère une transformation temporelle de l'état $\mid \Psi(t_0)\rangle$ vers l'état $\mid \Psi(t)\rangle$ du système physique.
Or en $t = t_0$, l'état reste inchangé et par conséquent

$$\widehat{U}(t_0, t_0) = \hat{1} \tag{III.137}$$

En outre, on a également en changeant t en t_0,

$$\mid \Psi(t_0)\rangle = \widehat{U}(t_0, t) \mid \Psi(t)\rangle \tag{III.138}$$

Or de (III.136)

$$\mid \Psi(t_0)\rangle = \widehat{U}^{-1}(t, t_0) \mid \Psi(t)\rangle$$

d'où

$$\widehat{U}(t_0, t) = \widehat{U}^{-1}(t, t_0) \tag{III.139}$$

De plus, si l'état initial est normé, c'est-à-dire

$$\langle\Psi(t_0)\rangle \mid \Psi(t_0)\rangle = 1$$

la conservation de la probabilité totale impose

$$\langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi(t_0)|\widehat{U}^{+}(t, t_0)\widehat{U}(t, t_0) \mid \Psi(t_0)\rangle = 1$$

En conséquence

$$\widehat{U}^{+}(t, t_0).\widehat{U}(t, t_0) = \hat{1}$$

C'est-à-dire

$$\widehat{U}^{+}(t, t_0) = \widehat{U}^{-1}(t, t_0) \tag{III.140}$$

En d'autres termes, l'*opérateur d'évolution temporelle* [29] $\widehat{U}(t, t_0)$ *est un opérateur unitaire.* En particulier, si les états quantiques $\mid \Psi(t_0)\rangle$ et $\mid \Psi(t)\rangle$ sont séparés par un intervalle infinitésimal dt, on aura

$$\widehat{U}(t_0 + dt, t_0) = \hat{1} - i\widehat{S}dt + \cdots \tag{III.141}$$

où $\widehat{S}$ est un opérateur qu'il s'agit de déterminer, tandis que le facteur $-i$ a été introduit pour la commodité ultérieure de l'écriture. Nous remarquons de suite que l'opérateur $\widehat{S}$ doit être un opérateur hermitien, car la condition d'unitarité

$$\widehat{U}^{+}(t_0 + dt, t_0)\widehat{U}(t_0 + dt, t_0) = \hat{1}$$

impose

$$\hat{1} + i(\widehat{S}^{+} - \widehat{S})dt + \cdots = \hat{1}$$

c'est-à-dire

$$\widehat{S}^{+} = \widehat{S}$$

Pour $t = t_0 + dt$ et $dt \to 0$, la relation

$$\mid \Psi(t_0 + dt)\rangle = (\hat{1} - i\widehat{S}dt + \cdots) \mid \Psi(t_0)\rangle$$

peut encore s'écrire

$$-\frac{1}{i}\frac{d}{dt} \mid \Psi(t)\rangle = \widehat{S} \mid \Psi(t)\rangle \tag{III.142}$$

[29] qu'on appelle encore "opérateur de translation temporelle".

Dans le paragraphe suivant, nous montrerons comment le "*principe de correspondance*" nous conduit directement à l'expression

$$\widehat{S} = \frac{\widehat{H}}{\hbar} \tag{III.143}$$

pour l'opérateur $\widehat{S}$, où $\widehat{H}$ est le hamiltonien qui caractérise le système physique.
En tenant compte de (III.142), il vient alors

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt} \mid \Psi(t)\rangle = \widehat{H} \mid \Psi(t)\rangle \tag{III.144}$$

C'est l'équation qui détermine l'évolution temporelle du vecteur d'état $\mid \Psi(t)\rangle$, encore appelée "*Equation d'évolution de Schrödinger*".
En tenant compte de la propriété d'hermicité de l'hamiltonien, l'adjoint de l'équation (III.144) devient

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt}\langle\Psi(t)| = \langle\Psi(t)|\widehat{H}$$

d'où

$$\frac{d}{dt}\langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle = 0$$

et la probabilité totale est donc bien conservée.

III.6 *Dépendance temporelle de la valeur moyenne d'une grandeur physique : le théorème d'Ehrenfest*

Considérons une grandeur physique quelconque représentée par un opérateur $\widehat{A}$ pouvant dépendre explicitement du temps [30] et proposons-nous de calculer la dérivée temporelle de son espérance mathématique ou valeur moyenne

$$\langle\widehat{A}\rangle = \langle\Psi \mid \widehat{A} \mid \Psi\rangle \tag{III.145}$$

L'opérateur $\widehat{A}$ étant supposé connu, il vient :

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\widehat{A}\rangle = (\frac{d}{dt}\langle\Psi \mid)(\widehat{A} \mid \Psi\rangle) \quad &+ \quad \langle\Psi\left|\frac{\partial\widehat{A}}{\partial t}\right|\Psi\rangle \\ &+ \quad (\langle\Psi \mid \widehat{A}\rangle\left(\frac{d}{dt} \mid \Psi\rangle\right)\end{aligned}$$

[30] Un tel cas peut se présenter notamment pour l'énergie potentielle lorsque celle-ci correspond à un champ de forces variant au cours du temps.

et en tenant compte de (III.142), on obtient :

$$\frac{d}{dt}\langle\widehat{A}\rangle = \langle\Psi \mid \widehat{\dot{A}} \mid \Psi\rangle \tag{III.146}$$

avec

$$\widehat{\dot{A}} = \frac{\partial\widehat{A}}{\partial t} + i[\widehat{S}, \widehat{A}] \tag{III.147}$$

Nous constatons que l'opérateur $\widehat{\dot{A}}$ correspond, en mécanique classique à la "vitesse" ou variation temporelle $\frac{d\widehat{A}}{dt} = \widehat{\dot{A}}$ de la grandeur physique A, où le commutateur $i[\widehat{S}, \widehat{A}]$ est alors remplacé par le crochet de Poisson $\{H, A\}$ relatif à A et l'hamiltonien H du système physique considéré.
Appliquons maintenant ce résultat aux opérateurs $\hat{x}$ et $\hat{p}_x$; il vient :

$$\widehat{\dot{x}} = i[\widehat{S}, \hat{x}] \tag{III.148}$$

$$\widehat{\dot{p}_x} = i[\widehat{S}, \hat{p}_x] \tag{III.149}$$

Si l'on veut que ces équations opératorielles soient formellement identiques aux équations classiques, il suffit de poser

$$\widehat{S} = \frac{\widehat{H}}{\hbar} \tag{III.150}$$

où $\widehat{H}$ est l'opérateur hamiltonien. En effet, on obtient

$$\widehat{\dot{x}} = \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}, \hat{x}] \tag{III.151}$$

et

$$\widehat{\dot{p}_x} = \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}, \hat{p}_x] \tag{III.152}$$

Pour simplifier, considérons maintenant le cas d'une particule se déplaçant suivant $0x$ dans un potentiel $V(x)$, pour laquelle

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \widehat{V}(x) \tag{III.153}$$

Les équations opérationnelles (III.151 et III.152) fournissent alors :

$$\begin{aligned}\widehat{\dot{x}} &= \frac{i}{\hbar}\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \widehat{V}(x), \hat{x}\right] \\ &= \frac{1}{2m}\frac{i}{\hbar}(\hat{p}_x[\hat{p}_x, \hat{x}] + [\hat{p}_x, \hat{x}]\hat{p}_x)\end{aligned}$$

et en vertu de

$$i[\hat{p}_x, \hat{x}] = \hbar\hat{1}$$

on a finalement

$$\widehat{\dot{x}} = \frac{\hat{p}_x}{m} \tag{III.154}$$

De même[31]

$$\widehat{\dot{p}_x} = \frac{i}{\hbar}[\widehat{V}(x), \hat{p}_x] = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \tag{III.155}$$

Les équations (III.154) et (III.155) sont donc bien formellement identiques aux équations de mouvement de la mécanique classique qui s'écrivent dans ce cas :

$$\dot{x} = \frac{p_x}{m} \tag{III.156}$$

$$\dot{p_x} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \tag{III.157}$$

Il s'agit en fait, dans les deux cas, de relations de nature totalement différente : les relations quantiques lient des opérateurs qui, par ailleurs, peuvent fort bien ne pas dépendre explicitement du temps, les opérateurs pointés étant définis par les formules opératorielles

$$\frac{d\widehat{A}}{dt} = \widehat{\dot{A}} = \frac{\partial\widehat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}, \widehat{A}] \tag{III.158}$$

tandis que les relations classiques unissent des fonctions ordinaires du temps à leur dérivée. A première vue, l'analogie formelle de ces équations pourrait donc paraître purement superficielle ; elle possède néanmoins une signification physique profonde.

[31]Cette relation est immédiate si l'on se place dans la représentation des coordonnées pour laquelle on a

$$\frac{i}{\hbar}[V(x), \hat{p}_x] = \left[V(x), \frac{\partial}{\partial x}\right]$$

Pour la découvrir, il suffit de prendre les valeurs moyennes des deux membres des équations opératorielles

$$\langle \dot{\hat{x}} \rangle = \frac{\langle \hat{p}_x \rangle}{m} \tag{III.159}$$

$$\langle \dot{\hat{p}_x} \rangle = -\langle \frac{\partial}{\partial x} \widehat{V}(x) \rangle \tag{III.160}$$

ou encore[32]

$$\frac{d\langle \hat{x} \rangle}{dt} = \frac{\langle\ \hat{p}_x \rangle}{m} \tag{III.161}$$

et

$$\frac{d\langle \hat{p}_x \rangle}{dt} = -\langle \frac{\partial}{\partial x} \widehat{V}(x) \rangle \tag{III.162}$$

On voit donc qu'en posant $\widehat{S} = \frac{\widehat{H}}{\hbar}$, les *valeurs moyennes* (qui sont des nombres et plus des opérateurs) :

$$\frac{d\langle \widehat{A} \rangle}{dt} = \frac{\partial \langle \widehat{A} \rangle}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \langle [\widehat{H}, \widehat{A}] \rangle \tag{III.163}$$

obéissent effectivement aux équations de la mécanique classique en accord avec le *principe de correspondance.*
Historiquement, la propriété fondamentale des valeurs moyennes d'obéir aux équations classiques fut établie à partir de l'équation d'évolution de Schrödinger et porte le nom de *théorème d'Ehrenfest*[33].
Ainsi, si les conditions expérimentales sont telles que les indéterminations quantiques $\Delta x, \Delta y, \Delta z$; $\Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z$ sont négligeables vis-à-vis des longueurs et impulsions intervenant effectivement dans cette expérience, on pourra pratiquement assimiler le paquet d'onde à un point dont le mouvement obéira aux équations de la mécanique classique.
On peut en outre vérifier que le choix de l'opérateur $\widehat{S}$ est unique.
En effet, si $\widehat{S'}$ était un autre choix possible, nous pourrions toujours poser

$$\widehat{S'} = \frac{\widehat{H}}{\hbar} + \widehat{K}$$

[32]Cette relation a d'ailleurs été établie explicitement lors de la description d'une particule libre à l'aide d'un paquet d'ondes dans le chapitre 1 (III.159 et III.159). La quantité $-\frac{\partial V(x)}{\partial x}$ n'est rien d'autre que la force classique, c.-à-d. dans le cas où le paquet d'onde est très localisé, ce qui entraîne $\langle \frac{\partial}{\partial x} \widehat{V}(x) \rangle \equiv \frac{\partial}{\partial x} \langle V(x) \rangle$.

[33]P. Ehrenfest, Z. Physik 45, 455 (1927)

et pour que les équations opératorielles de mouvement restent inaltérées, il faudrait que :

$$[\widehat{K}, \hat{x}] = 0$$

et

$$[\widehat{K}, \hat{p}_x] = 0$$

$\widehat{K}$ ne pourrait donc être qu'une constante, ce qui confirme notre affirmation puisque l'énergie elle-même n'est définie qu'à une constante près.
En conclusion, nous avons montré que le *caractère probabiliste de la mécanique quantique et le principe de correspondance conduit directement à l'équation d'évolution de Schrödinger*

$$-\frac{i}{\hbar}\frac{d \mid \Psi\rangle}{dt} = \widehat{H} \mid \Psi\rangle \tag{III.164}$$

ou plus explicitement,

$$-\frac{i}{\hbar}\frac{d \mid \Psi\rangle}{dt} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + \widehat{V}\right] \mid \Psi\rangle$$

Dans le cas particulier où le champ de force agissant sur la particule est statique ($\frac{\partial V}{\partial t} = 0$), on obtient comme solution

$$\mid \Psi(t)\rangle = \widehat{U}(t,0) \mid \Psi(0)\rangle \tag{III.165}$$

où $\mid \Psi(0)\rangle$ satisfait à l'équation

$$\widehat{H} \mid \Psi(0)\rangle = E \mid \Psi(0)\rangle \tag{III.166}$$

qui définit les valeurs propres de l'énergie. Les vecteurs propres de $\widehat{H}$ décrivent alors des *états stationnaires* et l'opérateur d'évolution vaut :

$$\widehat{U}(t,0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t} \tag{III.167}$$

Le plus souvent, un système quantique dont l'énergie potentielle V est indépendante du temps est composé d'un "*mélange d'états stationnaires*" formé par la combinaison linéaire :

$$\mid \Psi(t)\rangle = \sum_n c_n \mid \varphi_n\rangle \; e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \tag{III.168}$$

Par exemple, si l'état du système est décrit par le vecteur

$$\mid \Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mid \varphi_1\rangle \; e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + \mid \varphi_2\rangle \; e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t}\right) \tag{III.169}$$

où les $\mid \varphi_n\rangle$ et E_n sont respectivement les vecteurs et valeurs propres de l'équation de Schrödinger (III.166), c'est-à-dire

$$\widehat{H} \mid \varphi_n\rangle = E_n \mid \varphi_n\rangle$$

L'expression (III.169) représente un *système à deux niveaux*[34]. Dans la représentation des coordonnées, on aura donc :

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r},t) = \langle r \mid \Psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\langle r \mid \varphi_1\rangle\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + \langle r \mid \varphi_2\rangle\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t}\right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\varphi_1(\vec{r})\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + \varphi_2(\vec{r})\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t}\right\}\end{aligned}$$

Exercice : montrez que le théorème d'Ehrenfest appliqué à l'opérateur $\hat{x}\hat{p}_x$ conduit au théorème du Viriel : $\langle T\rangle = \frac{n}{2}\langle V\rangle$ avec $\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V}$; $\widehat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}, \widehat{V} = \alpha\hat{x}^n$.

III.7 *Les différents schémas en mécanique quantique*

III.7.1 Le schéma de Schrödinger

Dans les paragraphes précédents, nous avons décrit l'évolution temporelle d'un système quantique à l'aide d'*opérateurs indépendants du temps* et de *vecteurs d'état* $\mid \Psi(t)\rangle$ *dépendants du temps* et satisfaisant à l'équation d'évolution

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt} \mid \Psi(t)\rangle = \widehat{H} \mid \Psi(t)\rangle \tag{III.170}$$

dont la solution peut s'écrire

$$|\Psi_s(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t}|\Psi(0)\rangle \tag{III.171}$$

tandis que la valeur moyenne quantique d'un opérateur $\widehat{A}$ associé à l'observable A vaut[35] :

$$\langle\widehat{A}\rangle = \langle\Psi_S(t) \mid \widehat{A}_S \mid \Psi_S(t)\rangle \tag{III.172}$$

où $\widehat{A}_S$ est indépendant de t.
Nous appellerons cette formulation le schéma de Schrödinger.
Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, en partant de considérations physiques fort différentes, Heisenberg construisait la *formulation matricielle* de la théorie quantique. Nous appellerons cette deuxième formulation le “schéma de Heisenberg”.

[34]Par exemple, les systèmes physiques décrivant les deux états de spin d'une particule ou encore les états d'une molécule d'ammoniaque (voir paragraphe III.9.3).

[35]L'indice S indique qu'il s'agit du schéma de Schrödinger

III.7.2 Le schéma de Heisenberg

Bien que nettement distincts, les schémas de Schrödinger et de Heisenberg sont mathématiquement, et par conséquent physiquement, équivalents, ainsi que Schrödinger le reconnut le premier. On passe, en effet, de l'un à l'autre par une transformation unitaire dépendante du temps :

$$\mid \Psi_S(t)\rangle = \widehat{U}(t,0) \mid \Psi_H(0)\rangle \tag{III.173}$$

où le vecteur d'état $\mid \Psi_H(0)\rangle$ du schéma de Heisenberg est mainenant un vecteur stationnaire défini au temps $t = t_0$ que nous avons choisi $t_0 = 0$ pour simplifier l'écriture.
Comme $\widehat{U}(0,0) = 1$, les deux vecteurs d'état $\mid \Psi_S(t)\rangle$ et $\mid \Psi_H(0)\rangle$ coïncident pour $t = 0$.
La valeur moyenne quantique d'un opérateur :

$$\langle \widehat{A}\rangle = \langle \Psi_S(t) \mid \widehat{A}_S \mid \Psi_S(t)\rangle$$

devient alors :

$$\begin{aligned}\langle \widehat{A}\rangle &= \langle \Psi_H(0) \mid \widehat{U}^+(t,0)\widehat{A}_S\widehat{U}(t,0) \mid \Psi_H(0)\rangle \\ &= \langle \Psi_H(0) \mid \widehat{A}_H \mid \Psi_H(0)\rangle \end{aligned} \tag{III.174}$$

où

$$\widehat{A}_H = \widehat{U}^+(t,0)\widehat{A}_S\widehat{U}(t,0) \tag{III.175}$$

représente l'opérateur $\widehat{A}$ dans le schéma de Heisenberg. Nous constatons que celui-ci est obtenu à l'aide d'une transformation unitaire ($U^+(t,0) = U^{-1}(t,0)$) à partir de l'opérateur dans le schéma de Schrödinger. Cette transformation assure l'équivalence de la valeur moyenne quantique dans les deux schémas.
Par ailleurs, la forme (III.175) de l'opérateur $\widehat{A}_H$ indique clairement que celui-ci dépend maintenant du temps. Le vecteur d'état $\mid \Psi_H\rangle = |\Psi(0)\rangle$ reste invariable par rapport à t.
Si l'hamiltonien $\widehat{H}$ ne dépend pas explicitement du temps, nous savons que

$$\widehat{U}(t,0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.t}$$

et

$$\widehat{A}_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.t}\widehat{A}_S\ e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.t} \tag{III.176}$$

De toute évidence, ces nouveaux opérateurs satisfont aux mêmes relations de commutation que les anciens, à condition, bien entendu, de les considérer au même instant.
En différenciant chaque membre de cette relation par rapport à t, on obtient

$$\widehat{\dot{A}_H} = \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}_H, \widehat{A}_H] \tag{III.177}$$

où

$$\widehat{H}_H = e^{\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.t}\ \widehat{H}_S\ e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.t} = \widehat{H}_S$$

L'équation (III.177) est appelée *équation de mouvement de Heisenberg* pour l'observable A.
La dérivée temporelle de la valeur moyenne quantique s'écrit alors

$$\frac{d}{dt}\langle\widehat{A}\rangle = \langle\Psi_H(0) \mid \widehat{\dot{A}_H} \mid \Psi_H(0)\rangle$$

de sorte que la dérivée temporelle d'une grandeur classique est ici représentée également par la dérivée temporelle de l'opérateur correspondant. Le schéma de Heisenberg est extrêmement utile en théorie quantique à cause de son analogie formelle avec l'aspect classique.
Par exemple, dans le cas d'une particule se mouvant suivant ox dans un potentiel $V(x)$, les équations du mouvement de Heisenberg[36]

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \widehat{\dot{x}} = \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}, \hat{x}]$$
$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \widehat{\dot{p}_x} = \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}, \hat{p}_x]$$

dont les valeurs moyennes sont identiques aux équations classiques :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}$$
$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}$$

36
En effet, à partir de la relation $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$, il vient

$$[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = [\hat{x}, \hat{p}_x]\hat{p}_x + \hat{p}_x[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar 2\hat{p}_x = i\hbar\frac{\partial}{\partial\hat{p}_x}(\hat{p}_x^2)$$

En généralisant, on a encore :

$$[\widehat{F}(x, p_x), \hat{x}] = -i\hbar\frac{\partial\widehat{F}(x, p_x)}{\partial p_x}$$

et

$$[\widehat{F}(x, p_x), \hat{p}_x] = i\hbar\frac{\partial\widehat{F}(x, p_x)}{\partial p_x}$$

En effet, la relation $\frac{i}{\hbar}[\hat{p}_x, \widehat{F}(x, p_x)] = \frac{\partial\widehat{F}(x,p_x)}{\partial\hat{x}}$ est visiblement vérifiée si l'on se place dans la représentation des coordonnées, car alors $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$; par ailleurs, il est bien évident qu'elle ne sera aucunement affectée par les transformations unitaires correspondant à un changement de schéma.

Les opérateurs de Heisenberg obéissent donc aux mêmes équations différentielles que les grandeurs classiques correspondantes.
Finalement, de (III.173) on a

$$| \Psi_H(0)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t} | \Psi_S(t)\rangle \tag{III.178}$$

En se servant de l'équation d'évolution, on peut alors facilement vérifier que

$$\frac{d}{dt} | \Psi_H(0)\rangle = 0 \tag{III.179}$$

c'est-à-dire la *stationnarité du vecteur d'état* $| \Psi_H(0)\rangle$.
Exemple :
Supposons que le système quantique se trouve dans l'état

$$| \Psi_S(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(| \varphi_1\rangle \; e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + | \varphi_2\rangle \; e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t})$$

où les E_n et $| \varphi_n\rangle$ sont respectivement des valeurs propres et vecteurs propres de l'équation stationnaire

$$\widehat{H} | \varphi_n\rangle = E_n | \varphi_n\rangle$$

la valeur moyenne quantique de l'observable x dans le schéma de Schrödinger vaut :

$$\langle \hat{x}\rangle = \langle \Psi_S(t) | \hat{x}_S | \Psi_S(t)\rangle$$

est bien équivalente à la valeur moyenne quantique dans le schéma de Heisenberg

$$\langle \hat{x}\rangle = \langle \Psi_H(0) | \hat{x}_H | \Psi_H(0)\rangle$$

où

$$| \Psi_H(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(| \varphi_1\rangle + | \varphi_2\rangle)$$

et

$$\hat{x}_H = e^{\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t} \; \hat{x}_S \; e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t}$$

Exercice : que vaut $x_H(t)$ pour une particule libre et un oscillateur harmonique à une dimension ?

III.7.3 Le schéma d'interaction

Le *schéma d'interaction* est particulièrement utile[37] lorsque le hamiltonien du système peut s'écrire comme une somme de deux termes

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}' \tag{III.180}$$

[37] Le schéma d'interaction est fréquemment employé en "théorie quantique des champs".

où $\widehat{H}'$ constitue une légère perturbation par rapport à $\widehat{H}_0$.
On opère alors la transformation unitaire suivante

$$| \Psi_S(t)\rangle = \widehat{U}_0(t, t_0) \mid \Psi_I(t)\rangle \tag{III.181}$$

ou encore si $\widehat{H}_0$ ne dépend pas explicitement du temps,

$$| \Psi_S(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t} \mid \Psi_I(t)\rangle \qquad (t_0 \equiv 0) \tag{III.182}$$

Ici, l'indice I désigne que la quantité qui se rapporte au schéma d'interaction.
Un intérêt incontestable de cette transformation est la simplification de l'équation d'évolution

$$-\frac{i}{\hbar}\frac{d \mid \Psi_S(t)\rangle}{dt} = (\widehat{H}_0 + \widehat{H}') \mid \Psi_S(t)\rangle$$

qui s'écrit alors

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{d \mid \Psi_I(t)\rangle}{dt} = \widehat{H}'_I \mid \Psi_I(t) \tag{III.183}$$

tandis que la grandeur physique A est alors décrite à l'aide de l'opérateur

$$\widehat{A}_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t} \; \widehat{A}_S \; e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}_0 t}$$

qui satisfait à l'équation de mouvement

$$\frac{d\,\widehat{A}_I}{dt} = \frac{\partial A_I}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}_0, \widehat{A}_I] \tag{III.184}$$

III.8 *L'opérateur densité associé à une mesure physique*

III.8.1 Etat pur et mélange statistique

L'étude quantique d'un système physique révèle un aspect statistique à cause de son caractère probabiliste. Nous avons appris à la section III.1 que l'état d'un système quantique est connu lorsqu'on a effectué suffisamment de mesures d'observables A (c.-à-d. l'ensemble complet des observables dont les opérateurs correspondants commutent). On dit alors que le système se trouve dans un *état pur*[38]. Par exemple un état $\mid \Psi\rangle = \sum_n c_n \mid \varphi_n\rangle$ de l'oscillateur harmonique.

[38] Du point de vue des ensembles de Gibbs (voir cours de Méc. statistique), ceci revient à dire que les $\mathcal{N}$ micro-états $\mid \Psi^{(k)}\rangle \quad (k : 1, \ldots \mathcal{N})$ sont tous préparés de manière identique.

Or même, lorsque l'état du système est un état pur, on peut seulement affirmer que la mesure de l'observable A fournit la valeur a_n avec la probabilité[39]

$$\rho_{a_n} = \frac{\mid \langle \varphi_n \mid \Psi \rangle \mid^2}{\mid \langle \Psi \mid \Psi \rangle \mid^2} \tag{III.185}$$

où

$$\widehat{A} \mid \varphi_n \rangle = a_n \mid \varphi_n \rangle \tag{III.186}$$

et

$$\widehat{H} \mid \varphi_n \rangle = E_n \mid \varphi_n \rangle \tag{III.187}$$

Nous savons que, dans ce cas, l'apparition du caractère statistique ne provient pas du manque d'information sur le système, mais bien parce que le processus de mesure perturbe celui-ci[40].

Par contre, si nous n'avons pas effectué assez de mesures sur le système physique (ce qui est en général le cas) pour affirmer que celui-ci se trouve dans un état $\mid \Psi \rangle$ bien déterminé, nous dirons que le système se trouve dans un *mélange statistique*, ou encore un *état non pur* (mixted state). Dans ce cas, on attribue à chaque micro-état[41] $\mid \Psi^{(k)} \rangle$ une probabilité ρ_k. La mesure macroscopique de la grandeur physique A est alors donnée par la moyenne "statistique".

$$\langle\langle \widehat{A} \rangle\rangle = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \rho_k \langle \Psi^{(k)} \mid \widehat{A} \mid \Psi^{(k)} \rangle \tag{III.188}$$

où nous avons supposé que $\langle \Psi^{(k)} \mid \Psi^{(k)} \rangle = 1$. La somme des poids statistiques ρ_k attachés à chacun des micro-états $\mid \Psi^{(k)} \rangle$ satisfait évidemment à la condition

$$\sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \rho_k = 1 \tag{III.189}$$

[39]Ici, nous avons considéré que l'état $|\varphi_n\rangle$ n'est pas dégénéré.

[40]Ce caractère statistique est absent en mécanique classique, tandis qu'en théorie quantique il conduit aux relations d'incertitude de Heisenberg.

[41]En mécanique statistique, un micro-état est un des $\mathcal{N}$ états microscopiques accessibles lors d'une mesure physique (macroscopique).

III.8.2 Opérateur densité

On introduit alors un opérateur

$$\hat{\rho} = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \rho_k \mid \Psi^{(k)}\rangle\langle\Psi^{(k)} \mid \tag{III.190}$$

appelé *opérateur densité*, ou encore *matrice de densité*[42], qui permet d'exprimer la moyenne $\langle\langle\widehat{A}\rangle\rangle$ à l'aide de la trace d'un opérateur.
Nous nous limiterons pour l'instant[43] au cas de l'état pur, c'est-à-dire pour lequel $\rho_k = 1$. Il vient

$$\hat{\rho}(t) = \mid \Psi(t)\rangle\langle\Psi(t) \mid \tag{III.191}$$

Introduisons maintenant une base complète orthonormée $\mid \varphi_n\rangle$ satisfaisant à l'équation stationnaire

$$\widehat{H} \mid \varphi_n\rangle = E_n \mid \varphi_n\rangle$$

Nous pouvons donc toujours écrire $\mid \Psi(t)\rangle$ comme une superposition de ces vecteurs d'état :

$$\mid \Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) \mid \varphi_n\rangle \tag{III.192}$$

où

$$\langle\Psi(t) \mid \Psi(t)\rangle = 1 \tag{III.193}$$

exige que

$$\sum_n \mid c_n(t) \mid^2 = 1 \tag{III.194}$$

La valeur moyenne "*quantique*" de l'observable A s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\langle\widehat{A}\rangle &= \langle\Psi(t) \mid \widehat{A} \mid \Psi(t)\rangle \\ &= \sum_{m,n} c_m^*(t) c_n(t) \langle\varphi_m \mid \widehat{A} \mid \varphi_n\rangle\end{aligned}$$

[42]La matrice de la densité a été introduite par von Neumann (J. von Neumann, "Mathematical Foundations of Quantum Mechanics", Princeton University Press, 1955). Elle trouve des applications dans de nombreux domaines (théorie de transport, électrodynamique quantique, résonance nucléaire magnétique, problèmes à N-corps, etc. (voir p.ex ; Louisell, Radiation and Noise in Quantum Electronics, McGraw-Hill (1964), ou l'article de revue D. Ter Haar, Rep. Progr. Phys. 24, 301 (1961)).

[43]Voir cours de mécanique statistique pour le cas des "mélanges statistique", ou p.ex. "Statistical Mechanics", Pathria, p.113.

Dans la représentation des états $\mid \varphi_n\rangle$, un élément de matrice de l'opérateur $\hat{\rho}(t)$ est donné par :

$$\rho_{m,n} = \langle\varphi_n \mid \hat{\rho}(t) \mid \varphi_m\rangle = \langle\varphi_n \mid \Psi(t)\rangle\langle\Psi(t) \mid \varphi_m\rangle = c_n c_m^*$$

de sorte que

$$\langle\widehat{A}\rangle = \sum_{m,n}\langle\varphi_n \mid \hat{\rho}(t) \mid \varphi_m\rangle\langle\varphi_m \mid \widehat{A} \mid \varphi_n\rangle$$

et en tenant compte de la relation de complétude

$$\langle\widehat{A}\rangle = \sum_n\langle\varphi_n \mid \hat{\rho}(t).\widehat{A} \mid \varphi_n\rangle = Tr\left\{\hat{\rho}(t).\widehat{A}\right\} \tag{III.195}$$

qui s'écrit dans le schéma de Heisenberg

$$\langle\widehat{A}\rangle = Tr\left\{\hat{\rho}(t_0).\widehat{A}(t)\right\}$$

Comme la trace $Tr\{\dots\}$ d'un opérateur est indépendante de la base, cette moyenne peut être effectuée dans une base quelconque. On choisira donc la base la plus aisée.
On constate immédiatement que $\hat{\rho}(t)$ est un opérateur hermitien :

$$\hat{\rho}^+(t) = \hat{\rho}(t) \tag{III.196}$$

et que la relation

$$Tr\{\hat{\rho}(t)\} = \sum_n \mid c_n(t) \mid^2 = 1 \tag{III.197}$$

exprime la conservation de la probabilité de présence.
Par ailleurs, en tenant compte de l'équation d'évolution, on vérifie facilement que l'opérateur densité satisfait à la relation

$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = [\widehat{H}, \hat{\rho}(t)] \tag{III.198}$$

La valeur moyenne d'une grandeur physique peut donc aussi bien être décrite à l'aide du vecteur d'état $\mid \Psi\rangle$ ou de l'opérateur densité $\hat{\rho}$. Cependant, cette dernière description est beaucoup plus élégante et concise. L'opérateur densité y apparaît de manière linéaire alors que la valeur moyenne $\langle\widehat{A}\rangle$ est quadratique par rapport à $\mid \Psi(t)\rangle$. Dans les différents schémas on aura respectivement :

– pour le schéma de Schrödinger :

$$\langle\widehat{A}\rangle = Tr\left\{\hat{\rho}_S(t).\widehat{A}_S\right\} \tag{III.199}$$

où $\hat{\rho}_S(t)$ est solution de l'équation (III.198).

– pour le schéma de Heisenberg :

$$\langle\widehat{A}\rangle = Tr\left\{\hat{\rho}(t_0).\widehat{A}_H(t)\right\} \tag{III.200}$$

où la variation temporelle, contenue dans $\widehat{A}_H(t)$ est obtenue à l'aide de la relation (III.176) ou encore (III.177).

En mécanique statistique[44], on montre que l'opérateur densité d'un système en équilibre thermodynamique à la température T est donné par

$$\hat{\rho} = \sum_n \mid \varphi_n\rangle \frac{1}{Z}\, e^{-\frac{E_n}{KT}} \langle\varphi_n \mid = \frac{e^{-\frac{\widehat{H}}{KT}}}{Z} \tag{III.201}$$

où

$$Z = Tr\{e^{-\frac{\widehat{H}}{KT}}\} \tag{III.202}$$

Application : déterminez $\langle E\rangle$ d'un oscillateur harmonique à la température T.

III.8.3 Exercices résolus

Un électron dans un champ magnétique

On considère un gaz parfait de N électrons de spin $\vec{\widehat{S}} = \frac{\hbar}{2}\vec{\hat{\sigma}}$ et de moment magnétique $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$
Les composantes $\hat{\sigma}_i$ sont les matrices de Pauli :

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ;\ \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} ;\ \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Montrez que, dans l'ensemble canonique, la matrice de densité associée à un électron s'écrit alors dans la base pour laquelle $\hat{\sigma}_z$ est diagonale[45] :

$$\hat{\rho} = \frac{1}{e^{\frac{\mu_B B}{KT}} + e^{\frac{-\mu_B B}{KT}}} \begin{pmatrix} e^{\frac{\mu_B B}{KT}} & 0 \\ 0 & -e^{-\frac{\mu_B B}{KT}} \end{pmatrix}$$

où l'on a supposé que l'induction magnétique est dirigée suivant oz :

$$\widehat{H} = -\mu_B B \hat{\sigma}_z$$

[44]Lorsqu'on se place dans l'ensemble canonique.

[45]Dans ce cas, les deux vecteurs d'état $\mid +\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\mid -\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ fonctions propres de $\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ correspondent aux deux orientations $\uparrow$ et $\downarrow$ du spin.

On en déduit :

$$\langle E\rangle = -\mathcal{N}\mu_B B\langle\sigma_z\rangle = -\langle\hat{M}_z\rangle B$$

où $\langle\hat{M}_z\rangle$ est la composante z de l'aimantation

$$\begin{aligned}\langle\hat{M}_z\rangle &= -\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial B} = \mathcal{N}\mu_B\langle\sigma_z\rangle \\ &= \mathcal{N}\mu_B \tanh\left\{\frac{\mu_B B}{KT}\right\}\end{aligned}$$

On peut aisément montrer que le même résultat est obtenu (sauf une forme différente pour $\hat{\rho}$) lorsqu'on travaille dans la base pour laquelle $\hat{\sigma}_x$ ou $\hat{\sigma}_y$ sont diagonales.

Matrice de densité d'un oscillateur harmonique linéaire

Rappelons que l'oscillateur harmonique à une dimension satisfait à

$$\widehat{H}\varphi_n(x) = \varepsilon_n\varphi_n(x)$$

avec

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

et dont les valeurs et fonctions propres sont respectivement :

$$\begin{aligned}\varepsilon_n &= \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \\ \varphi_n(x) &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\frac{1}{(2^n n!)^{\frac{1}{2}}}H_n\left(\frac{x}{x_0}\right)\, e^{-\frac{1}{2}(\frac{x}{x_0})^2}\end{aligned}$$

où

$$x_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$$

L'élément de matrice non diagonal de $\hat{\rho}$ s'écrit alors dans la représentation des coordonnées :

$$\begin{aligned}\langle x \mid e^{-\frac{\widehat{H}}{KT}} \mid x'\rangle &= \sum_n\, e^{-\frac{E_n}{KT}}\langle x\mid\varphi_n\rangle\langle\varphi_n\mid x'\rangle \\ &= \sum_n\, e^{-\frac{E_n}{KT}}\varphi_n(x)\varphi_n(x')\end{aligned}$$

En se servant de la représentation intégrale de $H_n\left(\frac{x}{x_0}\right)$:

$$H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) = \frac{e^{(\frac{x}{x_0})^2}}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} dt(-2it)^n e^{-t^2+2i\frac{x}{x_0}t}$$

la somme peut être évaluée aisément. Il vient :

$$\langle x \mid e^{-\frac{\widehat{H}}{KT}} \mid x' \rangle = \left[\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh(\frac{\hbar\omega}{KT})} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m\omega}{4\hbar}\left\{ (x'+x)^2 \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2KT}\right) + (x'-x)^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2KT}\right) \right\}}$$

où nous avons utilisé les relations :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2+bx}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}\; e^{\frac{b^2}{4a}}$$

$$\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2KT}\right) = \frac{\cosh(\frac{\hbar\omega}{KT}) - 1}{\sinh(\frac{\hbar\omega}{KT})} = \coth\left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right) - \frac{1}{\sinh(\frac{\hbar\omega}{KT})}$$

Il s'en suit que

$$\begin{aligned} Z = Tr\left(e^{-\frac{\widehat{H}}{KT}}\right) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle x \mid e^{-\frac{\widehat{H}}{KT}} \mid x \rangle dx \\ &= \frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2KT})} \end{aligned}$$

La densité de probabilité de trouver l'oscillateur en un point x est alors donnée par l'élément diagonal

$$\langle x \mid \hat{\rho} \mid x \rangle = \frac{\langle x \mid e^{-\frac{\widehat{H}}{KT}} \mid x \rangle}{Tr\left(e^{-\frac{\widehat{H}}{KT}}\right)} = \frac{1}{[2\pi(\delta x)^2]^{\frac{1}{2}}}\; e^{-\frac{x^2}{2(\delta x)^2}}$$

où

$$\delta x = \left[\frac{\hbar}{2m\omega \tanh(\frac{\hbar\omega}{KT})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

représente la dispersion associée à la Gaussienne.
Discutez la limite classique ($\frac{\hbar\omega}{KT} << 1$) et quantique ($\frac{\hbar\omega}{KT} >> 1$).

III.9 *Intégrale première et symétrie*

III.9.1 Observables compatibles et constantes de mouvement

On sait le rôle important que jouent, en mécanique classique, les *intégrales premières* ou *constantes de mouvement*. Comme leur nom l'indique, les constantes de mouvement sont des fonctions des variables qui restent constantes au cours de l'évolution temporelle du système. Or, nous avons été conduits à admettre qu'à la propriété classique de rester constante au cours du temps correspond, en mécanique quantique, une équation aux valeurs propres et fonctions propres.
De manière plus précise, si $A(\vec{r}, \vec{p})$ est une intégrale première en mécanique classique, il existe, en mécanique quantique, un opérateur $\widehat{A}$ (que l'on obtient en remplaçant dans

l'expression classique $A(\vec{r},\vec{p})$[46], les variables $\vec{r}$ et $\vec{p}$ par des opérateurs $\hat{\vec{r}}$ et $\hat{\vec{p}}$), qui donne lieu à l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres

$$\widehat{A} \mid \varphi_{n,\alpha}\rangle = a_\alpha \mid \varphi_{n,\alpha}\rangle \tag{III.203}$$

où n et α sont deux nombres quantiques associés au système quantique considéré.
Pour que cette équation soit compatible avec l'équation de Schrödinger (ou encore pour que les observables A et H soient compatibles)

$$\widehat{H} \mid \varphi_{n,\alpha}\rangle = E_n \mid \varphi_{n,\alpha}\rangle \tag{III.204}$$

il faut et il suffit que l'opérateur $\widehat{A}$ commute avec le hamiltonien $\widehat{H}$, c'est-à-dire que[47] :

$$[\widehat{H},\widehat{A}] = 0 \tag{III.205}$$

Ce raisonnement est bien en accord avec le théorème d'Ehrenfest, qui dit que la dérivée temporelle d'une grandeur physique était remplacée en mécanique quantique par la construction d'un opérateur pointé

$$\frac{d\widehat{A}}{dt} = \dot{\widehat{A}} = \frac{\partial\widehat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\widehat{H},\widehat{A}] \tag{III.206}$$

Si la grandeur physique ne dépend pas explicitement du temps nous voyons donc que

$$\frac{d}{dt}\langle\widehat{A}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\widehat{H},\widehat{A}]\rangle \tag{III.207}$$

Or, on appelle constante de mouvement, en mécanique classique, toute grandeur A dont la valeur numérique reste invariable au cours du mouvement, quel qu'il soit ; il faut donc et il suffit que l'on ait

$$\frac{d}{dt}A \equiv \dot{A} = 0$$

En mécanique quantique, on usera des mêmes termes pour qualifier toute grandeur physique A dont la *valeur moyenne* est indépendante du temps, ce qui d'après (III.206) conduit bien à la condition (III.205). Dans ce cas, il est donc possible de diagonaliser en même temps $\widehat{A}$ et $\widehat{H}$, en d'autres termes, on peut définir des états quantiques pour lesquels on est d'avance certain que l'énergie et la grandeur A ont toutes deux des valeurs bien déterminées et constantes. La situation est alors très voisine de celle qui prévaut en mécanique classique.

[46] éventuellement, symétrisée de façon convenable.

[47] Ceci n'est vrai que si la fonction A ne dépend pas explicitement du temps, ce qui est en général le cas.

Ainsi, nous savons de la mécanique classique qu'un système à symétrie sphérique possède comme constante du mouvement le moment cinétique. Ceci est également vrai en mécanique quantique, où l'état stationnaire d'énergie E_n sera alors désigné par un indice supplémentaire ℓ c.-à-d. $|\varphi_{n,\ell}\rangle$.
Comme dans ce cas la projection du moment angulaire suivant un axe ; par exemple $\hat{L}_z$ est aussi une constante du mouvement, on désignera l'état stationnaire par $|\varphi_{n,\ell,m_\ell}\rangle \equiv | n,\ell,m_\ell\rangle$ où m_ℓ est le nombre quantique associé à $\hat{L}_z$.
Cependant, il n'en n'est plus tout à fait de même lorsqu'il existe plusieurs intégrales premières de ce genre, si celles-ci ne commutent pas entre elles. C'est le cas des composantes du moment cinétique $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$. En effet, on peut aisément vérifier que $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] \neq 0$ par exemple. On pourra bien encore définir des états pour lesquels l'énergie et l'une de ces intégrales premières[48] ont des valeurs bien déterminées et constantes, mais on ne pourra assigner de valeur précise aux autres intégrales premières (L_x et L_y) qui subissent ainsi des fluctuations quantiques autour de valeurs moyennes qui seules seront constantes.
Tout comme en mécanique classique, l'existence d'intégrales premières permet en général de simplifier la résolution des équations qui expriment la dynamique du système étudié, à savoir ici l'équation de Schrödinger. En effet, la résolution, en général relativement aisée, d'équations telles que (III.203), permet d'éliminer des variables de l'équation de Schrödinger (III.204). Ainsi, dans l'exemple du système sphérique, les coordonnées sphériques s'imposent, et l'on obtient[49] dans la représentation des coordonnées $\vec{r} : (r,\theta,\varphi)$

$$\widehat{H}\varphi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = \widehat{H}R^{(r)}_{n,\ell}Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = E_n R^{(r)}_{n,\ell}Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \tag{III.208}$$

$$\hat{L}^2 Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = \hbar^2\ell(\ell+1)Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \tag{III.209}$$

$$\hat{L}_Z Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = \hbar m_\ell\, Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \tag{III.210}$$

III.9.2 Symétrie et constante de mouvement

Lorsqu'on tourne une figure géométrique (voir figure III.10), telle un carré d'un angle de 90°, 180° *ou* 270°, on retrouve la même figure. Des opérations qui laissent inchangées l'apparence de l'objet sont des opérations de symétrie pour cet objet.

[48] Dans le cas d'un système à symétrie sphérique trois observables sont incompatibles : l'énergie, le carré du moment cinétique L^2 et une de ses composantes L_z.

[49] Voir chapitre V : Mouvement d'une particule dans un potentiel central où $Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$ sont les harmoniques sphériques.

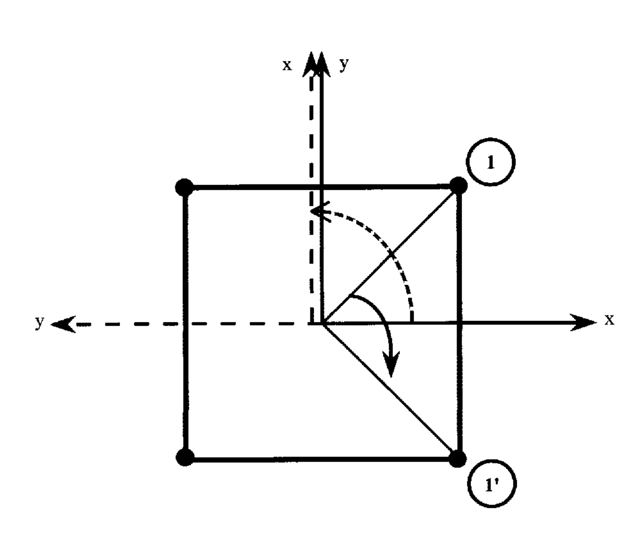


Figure III.10 :*Opération de symétrie* $C_4 = \frac{2\pi}{4}$ *sur un carré*

Nous étendons cette notion aux systèmes physiques en disant que des *opérations de symétrie* sont des opérations qui laissent invariantes les équations de mouvement et par conséquent l'évolution temporelle du système. Les opérations de symétrie ne se limitent pas à des objets géométriques. Ainsi l'échange de deux électrons d'un faisceau d'électrons (opération de symétrie sur les particules identiques) est aussi une opération de symétrie car cette opération laisse le faisceau d'électrons inchangé.
Jusqu'à présent, nous avons considéré les opérations de symétrie qui agissent sur le système. C'est le *point de vue actif* (traits continus de la figure III.10). Mais nous pouvons également décrire une opération de symétrie en considérant une transformation équivalente des coordonnées dans le sens inverse ; c'est la voie *passive* (traits interrompus de la figure III.10).
En toute généralité, si $\widehat{P}_{\vec{R}}$ est l'opérateur décrivant l'opération de symétrie R agissant sur le système, ou sur son vecteur d'état la *voie active* s'écrit dans la représentation des coordonnées :

$$\widehat{P}_R \Psi(\vec{r})$$

et la voie passive : $\Psi(R^{-1}.\vec{r})$
c.-à-d.[50] :

$$\widehat{P}_R \Psi(\vec{r}) = \Psi(R^{-1}.\vec{r}) \tag{III.211}$$

[50]Dans le langage de la théorie des groupes, l'opération de symétrie est décrite par :

$$\widehat{P}_R|\varphi_n\rangle = \Gamma(\widehat{R}^{-1})|\varphi_n\rangle$$

dans le cas d'un spectre $|\varphi_n\rangle$ non dégénéré et par

ou encore

$$\widehat{P}_R\left\{\Psi(R.\vec{r})\right\} = \Psi(\vec{r}) \tag{III.212}$$

Considérons par exemple un électron qui se déplace dans un potentiel coulombien qui possède la symétrie sphérique :

$$V(r) = \frac{-e^2}{r} = -\frac{e^2}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{1}{2}}}$$

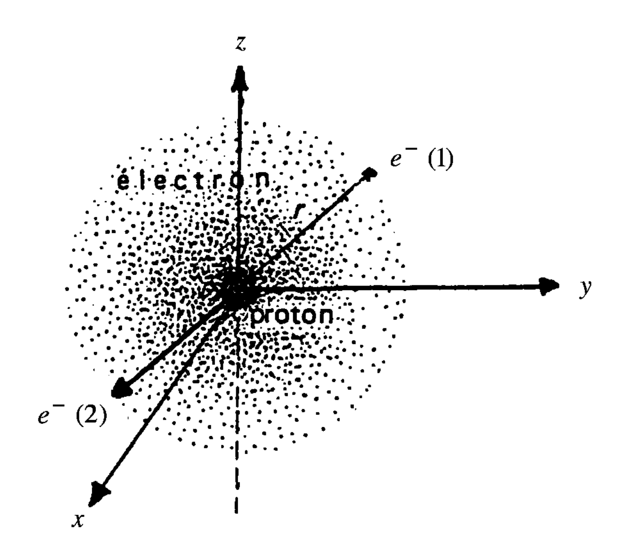


Figure III.11 :*Electron dans un potentiel sphérique*

Une opération d'inversion par rapport à l'origine (voir figure III.11) amènera l'électron de la position (1) vers la position (2) ; mais l'électron verra toujours le même potentiel. L'opération d'inversion est donc une opération de symétrie active. Nous pouvons également envisager cette opération de symétrie par la voie passive, c'est-à-dire une transformation qui inverse les coordonnées

$$x = -x;\ y = -y;\ z = -z$$

Cette transformation est appelée *Parité*. Elle laisse le potentiel $V(r)$ invariant. Dans notre cas

$$\widehat{P}_R\Psi(x,y,z) = \Psi(-x,-y,-z)$$

$$\begin{aligned}\widehat{P}_R|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle &= \sum_{j=1}^{g_n}|\varphi_n^{(j)}\rangle\langle\varphi_n^{(j)}|\widehat{P}_{\widehat{R}}|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle \\ &= \sum_{j=1}^{g_n}\Gamma_{j\alpha}(\widehat{R}^{-1})|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle\end{aligned}$$

lorsque le n^{e} niveau est g_n fois dégénéré. Dans ce cas, $\Gamma_{j\alpha}$ sont les éléments de matrice de la "représentation irréductible Γ" relative au n^{e} niveau g_n fois dégénéré.

Si, dans notre exemple

$$\Psi(x,y,z) = \Psi(-x,-y,-z)$$

on dit alors que $\Psi(x,y,z)$ est invariant par rapport à l'opération de symétrie P_I, ou encore est *symétrique* pour l'opérateur "*Parité*".

Supposons que $\widehat{P}_R$ est un opérateur de symétrie qui change le vecteur d'état $\mid \Psi\rangle$ du système physique en un vecteur d'état $\mid \Psi'\rangle$, c'est-à-dire

$$\widehat{P}_R \mid \Psi\rangle = \mid \Psi'\rangle \tag{III.213}$$

Bien entendu, l'opération $\widehat{P}_R$ correspondra à une opération de symétrie pour le système physique, si celle-ci laisse l'*évolution temporelle* du système inchangée.
Or l'évolution temporelle du système s'écrit pour $\mid \Psi\rangle$ et $\mid \Psi'\rangle$ respectivement[51]

$$\mid \Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.(t-t_0)} \mid \Psi(t_0)\rangle \tag{III.214}$$

et

$$\mid \Psi'(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}(t-t_0)} \mid \Psi'(t_0)\rangle \tag{III.215}$$

d'où, si $\widehat{P}_R$ est un opérateur de symétrie

$$\mid \Psi'(t)\rangle = \widehat{P}_R \mid \Psi(t)\rangle = \widehat{P}_R\ e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.(t-t_0)} \mid \Psi(t_0)\rangle \tag{III.216}$$

et

$$\mid \Psi'(t_0)\rangle = \widehat{P}_R \mid \Psi(t_0)\rangle \tag{III.217}$$

En tenant compte de cette dernière relation, l'équation (III.215) s'écrit encore

$$\mid \Psi'(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.(t-t_0)}\widehat{P}_R \mid \Psi(t_0)\rangle$$

et en identifiant à (III.216), on obtient pour un vecteur d'état arbitraire $\mid \Psi(t_0)\rangle$:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.(t-t_0)}\widehat{P}_R = \widehat{P}_R\ e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.(t-t_0)} \tag{III.218}$$

En particulier, cette relation doit rester valable pour un intervalle de temps infinitésimal $(\Delta t = t - t_0 \rightarrow 0)$:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}.\Delta t} \sim 1 - \frac{i}{\hbar}\widehat{H}\Delta t$$

[51] dans le cas d'un état stationnaire.

d'où

$$\widehat{P}_R\widehat{H} = \widehat{H}\widehat{P}_R$$

Remarquons qu'en multipliant les deux membres de la relation (III.218), à gauche par $e^{\frac{i}{\hbar}\widehat{H}(t-t_0)}$, on obtient :

$$\begin{aligned}\widehat{P}_R &= e^{\frac{i}{\hbar}\widehat{H}(t-t_0)}\widehat{P}_R e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}(t-t_0)} \\ &= \widehat{P}_R + \frac{i}{\hbar}\left[\widehat{H}, \widehat{P}_R\right] + \cdots\end{aligned}$$

en tenant compte du paragraphe III.4.2.
On doit donc nécessairement avoir :

$$[\widehat{P}_R, \widehat{H}] = 0 \tag{III.219}$$

En conséquence, si $\widehat{P}_R$ représente une opération de symétrie sur le *système, le hamiltonien du système commute avec l'opérateur associé à cette opération de symétrie* : la relation (III.219) est une des relations les plus profondes en théorie quantique. De cette relation découle immédiatement du fait que la transformation de l'hamiltonien $\widehat{H}$ par l'opérateur $\widehat{P}_R$ vaut :

$$\widehat{H}' = \widehat{P}_R\widehat{H}\widehat{P}_R^{-1} = \widehat{H} \tag{III.220}$$

L'interprétation physique de cette dernière relation est évidente : *Ce sont les propriétés d'invariance du hamiltonien d'un système dans les opérations de symétrie qui entraînent l'existence d'intégrales premières.*
L'ensemble des opérations de symétrie $\widehat{P}_R$ associées au hamiltonien $\widehat{H}$ du système physique forme *un groupe* qui porte le *nom de groupe de Schrödinger*[52].
Ainsi, dans le cadre d'un électron se déplaçant dans un potentiel coulombien, on a

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) - \frac{e^2}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{1}{2}}}$$

et l'inversion de la position de l'électron par rapport à l'origine (voir Fig. III.11) est équivalente à une inversion des coordonnées et nous savons que cette opération représentée par l'opérateur de parité P_I laisse le hamiltonien $\widehat{H}$ invariant.
En conséquence, les vecteurs d'état $\mid \varphi_{n,\ell,m_\ell}\rangle$ qui caractérisent ce système quantique doivent aussi être vecteurs propres de cet opérateur $\widehat{P}_I$. Nous verrons[53] en effet qu'on peut classer les vecteurs $\mid \varphi_{n,\ell,m_\ell}\rangle$ suivant leur parité.

[52]Voir p.ex. A.B. Wolbarst, "Symmetry and Quantum Systems", Ed. Van Nostrand Reinhold Company (1977).
[53]Voir chapitre V.

En conclusion, à chaque *transformation de symétrie* (III.219) correspond une *constante de mouvement* (III.205) ou encore une *loi de conservation.*
Le tableau indique quelques transformations de symétrie importantes et les lois de conservation correspondantes :

Transformations de symétrie	**Lois de conservation**
Translation dans l'espace	Quantité du mouvement
Rotation dans l'espace	Moment cinétique
Translation dans le temps	Energie
Réflexion par rapport à un plan ou un point de l'espace	Parité
Transformation de Lorentz	Relation Energie-Quantité de mouvement
Tranformations de Gauge des potentiels électromangétiques	Charge électrique
Permutation de particules identiques	Statistiques de Bose-Einstein et Fermi-Dirac

Tableau III.1 : Opérations de symétrie

III.9.3 Application : La molécule d'ammoniaque NH_3 : Réflexion par rapport à un plan

Dans la recherche des états stationnaires d'un système, nous pouvons très souvent ignorer les vecteurs de base des degrés de liberté qui n'affectent pas le problème étudié. Ainsi l'expérience de Stern-Gerlach n'est pas sensible aux états d'impulsion de l'électron mais seulement les projections de son spin sur l'axe $0z$, c.-à-d. les états de spin sont importants. Du fait de sa simplicité, nous considérons maintenant un système qui ne possède que deux vecteurs de base $|1\rangle$ et $|2\rangle$.

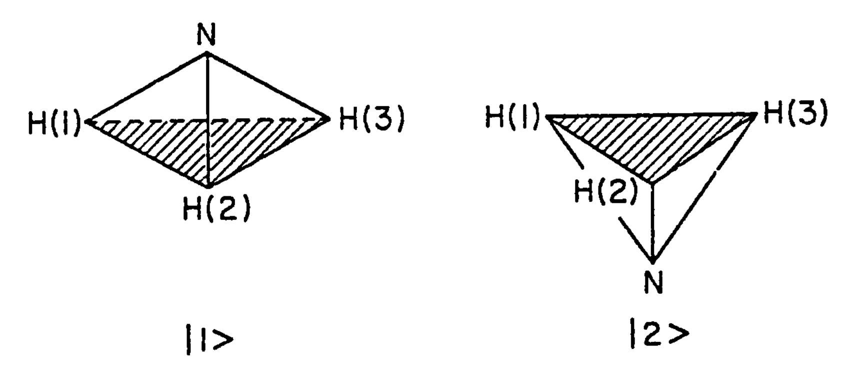


Figure III.12 :*Deux configurations de la molécule d'ammoniaque :*
à gauche : l'atome d'azote se trouve **au-dessus** *du plan formé par les trois atomes d'hydrogène ;*
à droite : l'atome se trouve **en-dessous** *de ce plan*

Ces systèmes se rencontrent d'ailleurs très souvent dans la nature. Cela pourrait être les deux états de polarisation de la lumière, les deux états du spin de l'électron ou encore une molécule d'ammoniaque dans son état d'énergie le plus bas (état fondamental). Dans le cas de ce dernier exemple, la molécule NH_3 est composée de 3 atomes d'hydrogène H qui définissent un plan (voir figure III.12) et d'un atome d'azote N qui se trouve en dehors du plan.
L'atome d'azote peut se trouver soit au-dessus, soit en-dessous du plan de symétrie formé par les 3 hydrogènes.
Nous représentons ces deux configurations respectivement par $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Bien entendu, la molécule peut se trouver dans d'autres états quantiques. Par exemple, les atomes d'hydrogène peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre, les rotations C_3 d'angle $\frac{2\pi}{3}$ autour d'un axe passant par N forment trois autres états de symétrie pour cette molécule ; l'électron de l'atome d'hydrogène peut se trouver sur un état excité. Finalement, la molécule toute entière peut se trouver dans un état de translation. Pour l'instant, nous considérons donc seulement le niveau d'énergie de l'état fondamental E_0, qui est caractérisé par deux vecteurs d'état $|1\rangle$ et $|2\rangle$.
La première question que nous nous poserons sera : quels seront les éléments de matrice $H_{nn'}$ du hamiltonien ?
Les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ pouvant se déduire l'un de l'autre par une opération de symétrie : "*une réflexion par rapport au plan formé par les 3 hydrogènes*", on a

$$E_0 = \langle 1|\widehat{H}|1\rangle = \langle 2|\widehat{H}|2\rangle$$

Que peut-on dire des éléments de matrice $\langle 1|\widehat{H}|2\rangle$ et $\langle 2|\widehat{H}|1\rangle$ si la molécule ne peut jamais passer vers l'état $|2\rangle$ lorsqu'elle se trouve dans l'état $|1\rangle$ et réciproquement ?
Montrez que la solution de l'équation d'évolution est alors une solution stationnaire du type

$$c_1(t) = c_2(t) = c\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t}$$

– Sachant que, dans le cas de la molécule d'ammoniaque, il y a une faible probabilité de transition de l'état $|1\rangle$ vers l'état $|2\rangle$ ($\langle 2|\widehat{H}|1\rangle = -A$) qui correspond à l'effet tunnel de l'atome N à travers le potentiel répulsif formé par les 3 atomes d'hydrogène, déterminez et discutez les solutions stationnaires de ce problème en résolvant l'équation d'évolution.
– Si à l'instant $t = 0$ la molécule se trouve dans l'état $|1\rangle$, que vaut la probabilité pour que la molécule se trouve dans l'état $|2\rangle$?
  Réponse : $P(2) = |\langle 2|\Psi(t)\rangle|^2 = \sin^2\left(\frac{A}{\hbar}t\right)$
– Trouvez les niveaux stationnaires $E_I = E_0 - A$ et $E_{II} = E_0 + A$ et les états correspondants en diagonalisant la matrice d'énergie $\widehat{H}$.

$$|I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$$
$$|II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$$

Considérons les deux états physiques $\mid 1\rangle$ et $\mid 2\rangle$ de la molécule NH_3 indiqués à la figure III.12. Dans la représentation des énergies, nous pouvons alors écrire le hamiltonien du système par une matrice (2x2) et toute opération de symétrie doit également être représentée par un opérateur matriciel 2x2 composantes. Nous constatons qu'une réflexion par rapport au plan des trois atomes d'hydrogène nous amène de l'état $\mid 1\rangle$ vers l'état $\mid 2\rangle$ et inversement[54]. Si $\widehat{P}_R$ représente l'opérateur de symétrie[55] correspondant, on a

$$\widehat{P}_R \mid 1\rangle = \mid 2\rangle \tag{III.221-a}$$

et

$$\widehat{P}_R \mid 2\rangle = \mid 1\rangle \tag{III.221-b}$$

Représentons ces deux états par les vecteurs

$$\mid 1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \mid 2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Nous voyons que, dans ce cas, les relations (III.221) imposent la matrice suivante pour l'opérateur $\widehat{P}_R$:

$$\widehat{P}_R = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Par ailleurs, nous savons que la représentation matricielle de l'état fondamental E_0 de la molécule est fournie par

$$\widehat{H} = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}$$

avec

$$\langle 1 \mid \widehat{H} \mid 1\rangle = \langle 2 \mid \widehat{H} \mid 2\rangle = E_0$$

et

$$\langle 1 \mid \widehat{H} \mid 2\rangle = \langle 2 \mid \widehat{H} \mid 1\rangle = -A$$

Il est facile de montrer que $\widehat{P}_R$ est une opération de symétrie pour la molécule d'ammoniaque, c'est-à-dire que

$$[\widehat{P}_R, \widehat{H}] = 0$$

Comme $\widehat{P}_R$ commute avec $\widehat{H}$, ces deux opérateurs doivent avoir les mêmes vecteurs propres.

[54]Notons que cette transformation n'est pas une opération de Parité qui, elle, correspond à une inversion par rapport à l'origine.

[55]L'indice R indique la tranformation de symétrie (ici une réflexion).

Or les vecteurs propres de $\widehat{H}$ que nous avons obtenus en diagonalisant la matrice $\widehat{H}$ sont respectivement :

$$| I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[| 1\rangle + | 2\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$$

avec comme valeur propre

$$E_I = E_0 - A$$

et

$$| II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[| 1\rangle - | 2\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$$

avec

$$E_{II} = E_0 + A$$

On obtient alors

$$\widehat{P}_R | I\rangle = | I\rangle$$

et

$$\widehat{P}_R | II\rangle = - | II\rangle$$

ce qui montre que les états stationnaires $| I\rangle$ et $| II\rangle$ sont vecteurs propres de $\widehat{P}_R$ avec comme valeurs propres respectivement $+1$ et -1.
L'opération de réflexion possède donc la propriété spéciale[56] suivante : Si l'on applique deux fois de suite l'opérateur $\widehat{P}_R$ à un état $| \Psi\rangle$, l'état reste inchangé, c.-à-d. si

$$\widehat{P}_R | \Psi\rangle = \alpha | \Psi\rangle$$

alors

$$\widehat{P}_R(\widehat{P}_R | \Psi\rangle) = \alpha^2 | \Psi\rangle \equiv | \Psi\rangle$$

d'où

$$\alpha^2 = 1\,;\alpha = \pm 1$$

Finalement, étant donné que $\widehat{P}_R$ et $\widehat{H}$ commutent, il doit exister une représentation pour laquelle $\widehat{P}_R$ et $\widehat{H}$ sont diagonales. Or nous savons que $\widehat{H}$ est diagonal dans la base des

[56]Nous verrons que l'opérateur "permutation" de particules identiques possède la même propriété.

états $\mid I\rangle$ et $\mid II\rangle$ et que la transformation de $\widehat{H}$ par une matrice unitaire $\widehat{U}$ conduit à cette diagonalisation

$$\widehat{H}' = \widehat{U}\widehat{H}\widehat{U}^{-1} = \begin{pmatrix} E_0 - A & 0 \\ 0 & E_0 + A \end{pmatrix}$$

est réalisée à l'aide de l'opérateur

$$\widehat{U} = \begin{pmatrix} \langle I \mid 1\rangle & \langle I \mid 2\rangle \\ \langle II \mid 1\rangle & \langle II \mid 2\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Il est facile de vérifier que l'opérateur $\widehat{P}'_R$ obtenu par

$$\widehat{P}'_R = \widehat{U}\widehat{P}_R\widehat{U}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

est également diagonal et possède les valeurs propres +1 et -1, comme attendu.

III.9.4 Générateur d'une transformation de symétrie

Nous avons appris qu'effectuer une opération de symétrie sur un système revient à opérer une transformation de symétrie sur les coordonnées du système. Lorsqu'on considère un système quantique, un opérateur de symétrie $\widehat{P}_R$ agit sur les vecteurs d'états de l'espace d'Hilbert $\mathcal{E}_H$. Dans l'exemple de la molécule d'ammoniaque, nous avions pu obtenir la forme de l'opérateur de réflexion $\widehat{P}_R$ dans une base particulière, en nous basant sur les propriétés physiques de cette molécule.
Nous voudrions maintenant développer une approche plus systématique qui permettra de construire l'"opérateur" $\widehat{P}_R$ associé à une transformation de symétrie R donnée (par exemple une translation, inversion ou rotation).
Comme une transformation de symétrie ne change pas la norme de l'état, cette transformation doit être unitaire, c'est-à-dire :

$$\widehat{P}_R^+\widehat{P}_R = \widehat{P}_R\widehat{P}_R^+ = \hat{1} \qquad \text{(III.222)}$$

Or nous savons que les valeurs propres α_n d'une matrice unitaire possèdent la propriété : $\mid \alpha_n \mid= 1$.
Une telle matrice peut toujours s'écrire sous la forme :

$$\widehat{P}_R = \frac{\widehat{P}_R + \widehat{P}_R^+}{2} + i\left[\frac{\widehat{P}_R - \widehat{P}_R^+}{2i}\right]$$

Nous pouvons facilement vérifier que $\frac{\widehat{P}_R+\widehat{P}_R^+}{2}$ et $\frac{\widehat{P}_R-\widehat{P}_R^+}{2i}$ sont des matrices hermitiennes qui commutent. Ces matrices ont donc des vecteurs propres communs et, par conséquent, sont diagonales dans la base de ces vecteurs. Or dans ce cas, $\widehat{P}_R$ et $\widehat{P}_R^+$ sont également diagonales et la relation (III.222) conduit à

$$\alpha_n^*\alpha_n = 1 \qquad \text{(III.223)}$$

c'est-à-dire

$$\alpha_n = c\ e^{-i\delta} \tag{III.224}$$

ou encore $c = 1$ car $\mid \alpha_n \mid = 1$
Par ailleurs, si $\widehat{P}_R$ représente une opération de symétrie pour le système caractérisé par $\widehat{H}$, il faut que $[\widehat{P}_R, \widehat{H}] = 0$. D'où les états stationnaires $\mid \varphi_n\rangle$ de $\widehat{H}$ sont aussi vecteurs propres de $\widehat{P}_R$ et $\widehat{P}_R$ est diagonal dans la base des $\mid \varphi_n\rangle$ c'est-à-dire

$$\widehat{P}_R \mid \varphi_n\rangle = e^{-i\delta_n} \mid \varphi_n\rangle \tag{III.225}$$

Or l'application répétée de la transformation $\widehat{P}_R$ doit être équivalente à une simple transformation de l'état initial vers l'état final. Ainsi nous verrons que si $\widehat{P}_a$ représente une translation a du système le long de l'axe x, on a

$$\widehat{P}_a.\widehat{P}_b \equiv \widehat{P}_{a+b}$$

Cette condition et la condition d'unitarité imposent la forme suivante :

$$\widehat{P}_R = e^{-i\lambda \hat{G}_R} \tag{III.226}$$

où λ est un paramètre réel et $\hat{G}_R$ est un opérateur hermitien appelé *générateur de la transformation de symétrie*. Nous montrerons dans la suite que l'opérateur impulsion $\hat{\vec{p}}$ est le générateur des translations et l'opérateur moment cinétique $\hat{\vec{L}}$ est le générateur des rotations.
Nous voyons directement que si $\widehat{P}_R$ est un opérateur de symétrie, c'est-à-dire si

$$[\widehat{P}_R, \widehat{H}] = 0 \tag{III.227}$$

le générateur doit satisfaire à la relation[57]

$$[\hat{G}_R, \widehat{H}] = 0 \tag{III.228}$$

Nous pouvons donc en conclure : l'*observable A représentée par le générateur $\widehat{A}$ d'une opération de symétrie $\widehat{P}_A$ est une constante de mouvement.*

[57] Il suffit pour cela de considérer le développement

$$\widehat{P}_R = \hat{1} - i\lambda \hat{G}_R + \frac{(i\lambda)^2}{2}(\hat{G}_R)^2 + \ldots$$

.

III.9.5 Symétrie de translation

Comme premier exemple, considérons maintenant la transformation de symétrie qui consiste en une *translation des coordonnées suivant ox.*
Soit $\Psi(x)$ une fonction d'onde arbitraire dans la représentation des coordonnées. Une translation de la quantité a suivant ox transformera la fonction $\Psi(x)$ en $\Psi(x-a)$, comme l'indique la figure 13 (a-c). En effet, considérons un paquet d'ondes dont le maximum se trouve en $x = x_0$ (cf. Fig. 13a).
Après un déplacement d'une quantité a vers la droite, la particule sera décrite par la nouvelle fonction d'onde (cf. Fig. III.13(b))

$$\Psi'(x) = \widehat{P}_a \Psi(x) \tag{III.229}$$

où $\widehat{P}_a$ est l'opérateur qui décrit ce déplacement et qui est un opérateur de l'espace fonctionnel de Hilbert $\mathcal{E}$, c'est-à-dire qui agit sur la fonction d'onde $\Psi(x)$. En comparant les figures III.13(a) et III.13(b) pour $x = x_0$, nous voyons directement que ces deux fonctions sont différentes : $\Psi'(x) \neq \Psi(x+a)$ car sous l'effet du déplacement, la position de la particule a changée de x_0 vers $x_0 + a$. C'est la "**voie active**". La figure III.13(c) montre que le même changement de coordonnées peut être obtenu par un déplacement de l'origine des coordonnées de la quantité $-a$ (déplacement vers la gauche). Le système peut maintenant être décrit par une fonction qui a la forme de $\Psi(x)$, mais dont le maximum est en $x_0\ + a$; c'est évidemment le cas de $\Psi(x - a)$.
C'est la "**voie passive**".

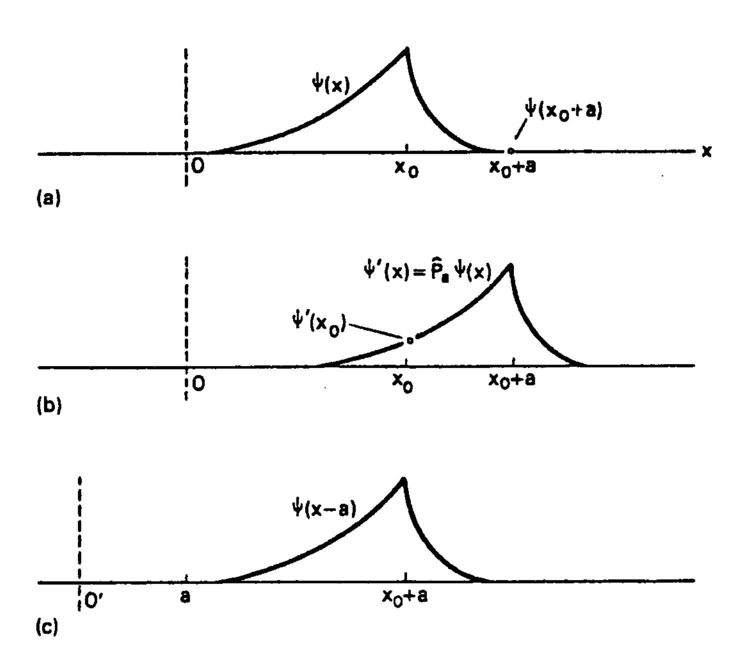


Figure III.13 :*Opération de translation dans l'espace fonctionnel*

Comme déplacer la particule vers la droite de la quantité a ou déplacer l'origine vers la gauche de la même quantité est équivalent, on a

$$\Psi'(x) = \widehat{P}_a \Psi(x) = \Psi(x - a) \tag{III.230}$$

d'où l'on définit l'opération de translation des coordonnées par

$$\widehat{R}_a x = x + a \tag{III.231}$$

L'ensemble des opérateurs $\{\widehat{R}_a\}$ forme un groupe qui possède une opération identité $\widehat{R}_0$ et une opération inverse $\widehat{R}_a^{-1} = \widehat{R}_{-a}$: et dont le groupe "isomorphe" des opérateurs $\widehat{P}_a$ agit dans l'espace fonctionnel $\mathcal{E}_H$ en satisfaisant aux relations

$$\widehat{P}_a \Psi(x) = \Psi(\widehat{R}_a^{-1}.x) = \Psi(x - a) \tag{III.232}$$

ou encore

$$\widehat{P}_a \Psi(\widehat{R}_a.x) = \widehat{P}_a \Psi(x + a) = \Psi(x) \tag{III.233}$$

Cherchons maintenant la forme de l'opérateur $\widehat{P}_a$.
Dans le cas d'une translation infinitésimale ε, nous pouvons nous limiter aux deux premiers termes du développement de $\varphi(x - \varepsilon, y, z)$ en série de Taylor.
Il vient

$$\begin{aligned} \varphi(x-\varepsilon, y, z) &= \varphi(x, y, z) - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} \mid_{x,y,z} \\ &= \left(1 - \varepsilon \frac{\partial}{\partial x}\right) \varphi(x, y, z) = \widehat{P}_\varepsilon \varphi(x, y, z) \end{aligned}$$

La deuxième ligne définit l'opérateur de translation pour $\varepsilon \to 0$.
On obtient donc dans la représentation des coordonnées

$$\widehat{P}_\varepsilon = (1 - \frac{i}{\hbar} \hat{p}_x \varepsilon) \tag{III.234}$$

Une translation finie de distance a consistant en un grand nombre n de translations infinitésimales [58], on a :

$$\widehat{P}_a = \left[1 - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_x\varepsilon\right]^n = \left[1 - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_x\frac{a}{n}\right]^n$$

ou encore

$$\widehat{P}_a = e^{-\frac{i}{\hbar}a\hat{p}_x}$$

qui est bien de la forme (III.226).
Dans le cas d'une translation le long d'une direction quelconque à 3 dimensions[59]

$$\vec{a} = a_x\vec{e}_x + a_y\vec{e}_y + a_z\vec{e}_z$$

$$\widehat{P}_{\vec{a}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\vec{p}}.\vec{a}} \tag{III.235}$$

Soit une particule libre qui est décrite par le hamiltonien

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

en représentation des coordonnées. Nous remarquons de suite que $\widehat{H}$ commute avec $\widehat{P}_{\vec{a}}$ car $\widehat{P}_{\vec{a}}$ commute avec $\hat{p}^2$. En conséquence, l'opération "translation des coordonnées" est une transformation de symétrie pour la particule libre (système physique). Il en résulte que les fonctions d'ondes représentant une particule libre doivent aussi être fonctions propres du "générateur de translation", qui est la quantité de mouvement $\hat{\vec{p}}$. Ceci est correct, car nous avons appris que les ondes planes (ou plus précisément le paquet d'ondes) sont de la forme

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}.\vec{r} - \omega t)}$$

d'où

$$\widehat{P}_{\vec{a}}\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{a}}\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$$

et $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$ est bien fonction propre de $\widehat{P}_{\vec{a}}$ avec comme valeur propre $e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{a}}$, dont le module vaut 1.

[58] où $n \to \infty$ et $\varepsilon \to 0$ ce qui est équivalent au développement complet

$$\widehat{P}_a = 1 - a\,\frac{\partial}{\partial x} + \frac{a^2}{2!}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots$$

[59] Remarquons que l'opérateur $\widehat{P}_{\vec{a}}$ est valable dans n'importe quelle représentation, bien que nous ayons utilisé la représentation $\vec{r}$ pour raison de simplicité (voir Théorie des Groupes). Très souvent, on désigne $\widehat{P}_{\vec{a}}$ par $\widehat{T}_{\vec{a}}$.

III.10 *Symétrie par rapport aux permutations : "bosons" et "fermions"*

III.10.1 Introduction

Contrairement à la mécanique classique [60], en mécanique quantique, deux particules absolument identiques (si toutes leurs propriétés intrinsèques comme la masse, le spin, la charge, etc., sont exactement les mêmes), sont *indiscernables.*
En effet, en mécanique quantique, la notion de trajectoire étant remplacée par la notion de densité de probabilité, il est impossible de suivre les particules individuellement.
On se rend compte en effet que l'individualisation de deux particules identiques n'est plus possible dès que, dans certaines régions de l'espace, de volume non nul, il existe une probabilité différente de zéro de les trouver au même endroit, au même instant, car dans ces régions, les deux particules peuvent échanger leurs rôles de façon incontrôlable.
Ainsi pourrait-on, tout au plus, songer à suivre les mouvements individuels de corpuscules identiques lorsque leurs distances mutuelles moyennes restent très supérieures aux incertitudes quantiques affectant leurs positions respectives. Encore ne s'agit-il là que d'une approximation d'autant plus valable que la condition précitée est mieux satisfaite ; elle est excellente, par exemple dans les cas d'un tube cathodique, où le faisceau d'électrons reste constamment très éloigné des électrons chargeant les plateaux déflecteurs.

III.10.2 Fonctions d'ondes symétriques et antisymétriques

Pour simplifier, considérons par exemple un système de deux particules identiques (2 électrons, 2 protons, etc) caractérisées respectivement par les vecteurs d'état

$$|\Psi_{ab}(1,2)\rangle = |\varphi_a(1)\rangle \otimes |\varphi_b(2)\rangle \tag{III.236}$$

et

$$|\Psi_{ba}(1,2)\rangle = |\varphi_b(1)\rangle \otimes |\varphi_a(2)\rangle \tag{III.237}$$

où a et b désignent l'ensemble des nombres quantiques et $1, 2$ respectivement la particule 1 et la particule 2.

[60] Il est bien vrai que, déjà en mécanique classique, deux particules absolument identiques, telles que deux électrons par exemple, ne peuvent, par définition, être différenciées l'une de l'autre.
Cependant, comme le mouvement du système est décrit par un ensemble de trajectoires bien déterminées, nous sommes parfaitement autorisés à assigner un numéro à chaque particule.
La façon dont cette numérotation est effectuée est pure affaire de convention. Mais une fois celle-ci arrêtée, nous ne pouvons plus rien y changer ultérieurement ; ainsi est-il permis d'affirmer, par exemple, que la particule observée à tel endroit, en tel instant, est celle-là même qui se trouvait à tel endroit, à tel instant antérieur.

A partir de ces vecteurs, nous pouvons alors former deux combinaisons linéaires particulières : l'une,

$$|\Psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\Psi_{ab}(1,2)\rangle + |\Psi_{ba}(1,2)\rangle\right], \tag{III.238}$$

symétrique par rapport à la permutation des particules 1 et 2 et l'autre,

$$|\Psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\Psi_{ab}(1,2)\rangle - |\Psi_{ba}(1,2)\rangle\right], \tag{III.239}$$

antisymétrique par rapport à cette opération. Définissons maintenant l'opérateur [61] permutation des particules 1 et 2 par

$$\widehat{P}_{12}|\Psi_{ab}(1,2)\rangle = |\varphi_a(2)\rangle \otimes |\varphi_b(1)\rangle = |\Psi_{ba}(1,2)\rangle$$

et

$$\widehat{P}_{12}|\Psi_{ba}(1,2)\rangle = |\varphi_b(2)\rangle \otimes |\varphi_a(1)\rangle = |\Psi_{ab}(1,2)\rangle$$

Il vient :

$$\widehat{P}_{12}|\Psi_S\rangle = +|\Psi_S\rangle \tag{III.240}$$

et

$$\widehat{P}_{12}|\Psi_A\rangle = -|\Psi_A\rangle \tag{III.241}$$

Nous remarquons donc que même si les vecteurs $|\Psi_{ab}\rangle$ et $|\Psi_{ba}\rangle$ ne sont pas des vecteurs propres de l'opérateur $\widehat{P}_{12}$ on peut toujours former des combinaisons linéaires de ces vecteurs : $|\Psi_S\rangle$ et $|\Psi_A\rangle$, qui sont vecteurs propres de $\widehat{P}_{12}$ avec comme valeurs propres respectivement [62] +1 et -1.
Puisque les particules sont identiques, l'hamiltonien $\widehat{H} = \widehat{H}(1,2)$ dépendra symétriquement de $1,2$; en d'autres termes, il sera invariant vis-à-vis de la permutation des indices 1 et 2, des particules ; c'est-à-dire [63]

$$[\widehat{H}, \widehat{P}_{12}] = 0 \tag{III.242}$$

Il en résulte que si le vecteur d'état d'un système de particules identiques est symétrique (ou antisymétrique) à un instant donné, elle le restera au cours du temps.

[61] opérateur agissant sur l'espace des $|\ \Psi\rangle$.

[62] Il ne faut pas confondre l'opérateur de permutation $\widehat{P}_{ij}$ avec l'opérateur d'inversion $\widehat{P}_I\vec{r} \to -\vec{r}$ dont les valeurs propres sont également ± 1.

[63] En théorie des groupes, il en résulte que les vecteurs propres associés à une même valeur propre de $\widehat{H}$ constitueront une représentation irréductible du groupe des permutations.

En effet, soit $|\Psi_S\rangle$ qui satisfait à l'équation d'évolution

$$i\hbar\frac{d|\Psi_S\rangle}{dt} = \widehat{H}|\Psi_S\rangle$$

En appliquant l'opérateur $\widehat{P}_{12}$:

$$i\hbar\frac{d}{dt}(\widehat{P}_{12}|\Psi_S\rangle) = \widehat{P}_{12}\widehat{H}|\Psi_S\rangle$$

et en vertu de (III.242)

$$i\hbar\frac{d}{dt}(\widehat{P}_{12}|\Psi_S\rangle) = \widehat{H}(\widehat{P}_{12}|\Psi_S\rangle)\rangle$$

d'où $\widehat{P}_{12}|\Psi_S\rangle$ satisfait également à l'équation d'évolution.

III.10.3 Le principe de symétrie

En théorie des groupes, à chacun de ces deux types de vecteurs d'état $|\Psi_S\rangle$ et $|\Psi_A\rangle$ correspond une représentation irréductible du groupe des permutations. Il est manifeste que ces deux types de vecteurs d'état correspondent à des systèmes doués de propriétés très différentes.
C'est pourquoi on associe à chacune d'elles une catégorie de particules identiques différente : les bosons du type $|\Psi_S\rangle$ et les fermions du type $|\Psi_A\rangle$.
Ces particules identiques satisfont au **principe de symétrie suivant** :

Le vecteur d'état de l'espace ε_H et, par conséquent la fonction d'onde (représentation $\vec{r}$ du vecteur), décrivant l'état d'un système constitué de particules identiques, doit obligatoirement être **symétrique** *ou* **antisymétrique** *par rapport aux permutations de ces particules, ce caractère se conservant dans le temps.*

Chaque fois que la bonne description (au sens où elle rend compte des résultats expérimentaux) est donnée par un vecteur d'état symétrique, les particules identiques constitutives du système sont appelées "**bosons**", tandis que dans l'autre alternative, elles sont appelées "**fermions**".

En conséquence, les particules existant dans la nature se divisent en deux catégories. Toutes les particules *connues actuellement* vérifient la *règle empirique* suivante : les particules de **spin**[64] **demi-entier** (électron, positron, proton, neutron, muon ^{3}He, etc.) sont des **fermions**. Les particules de **spin entier** (^{4}He, protons, deuterons, etc.) sont des **bosons**.

Dès que cette règle est vérifiée pour les particules dites "élémentaires", elle l'est nécessairement pour les autres particules, composées des précédentes.

[64]Moment angulaire intrinsèque de la particule (voir chapitre IV).

Si le système contient plusieurs espèces de particules identiques, le vecteur d'état sera symétrique vis-à-vis des permutations des bosons de chaque espèce, séparément, et antisymétrique vis-à-vis des permutations des fermions de chaque espèce, séparément.
Ce principe est en parfait accord avec le *principe d'exclusion de Pauli* (Ausschliessungsprinzip ou Pauli Verbot) que Pauli a énoncé en 1925 : "*Deux fermions ne peuvent jamais se trouver dans le même état quantique*".
Ainsi, dans le cas de notre exemple, si chacun des deux électrons est dans le même état spatial et spinoriel, on a

$$|\varphi_a\rangle = |\varphi_b\rangle$$

et

$$|\Psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_{aa}\rangle - |\Psi_{aa}\rangle) = 0$$

et

$$|\Psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_{aa}\rangle + |\Psi_{aa}\rangle) = \sqrt{2}|\Psi_{aa}\rangle$$

Le principe d'exclusion de Pauli est donc automatiquement satisfait si l'on décrit les deux électrons par un vecteur d'état antisymétrique. Nous remarquons que ce vecteur peut également être décrite sous la forme d'un déterminant

$$|\Psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} |\varphi_a(1)\rangle & |\varphi_a(2)\rangle \\ |\varphi_b(1)\rangle & |\varphi_b(2)\rangle \end{vmatrix} \tag{III.243}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\varphi_a(1)\rangle \otimes |\varphi_b(2)\rangle - |\varphi_b(1)\rangle \otimes |\varphi_a(2)\rangle\right) \tag{III.244}$$

La généralisation dans le cas d'un système de N **fermions**

$$|\Psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} |\varphi_a(1)\rangle & \varphi_a(2)\rangle & \cdots & |\varphi_a(N)\rangle \\ |\varphi_b(1)\rangle & |\varphi_b(2)\rangle & \cdots & |\varphi_b(N)\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |\varphi_n(1)\rangle & |\varphi_n(2)\rangle & \cdots & |\varphi_n(N)\rangle \end{vmatrix} \tag{III.245}$$

porte le nom de *déterminant de Slater*.
Remarquons que le fait que ce déterminant est nul lorsque deux colonnes ou deux lignes sont égales assure que le **principe d'exclusion de Pauli** est respecté par cette forme de $|\Psi_A\rangle$. Une écriture alternative pour $|\Psi_A\rangle$ serait

$$|\Psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{\{P\}} \rho_p \widehat{P}\left[|\varphi_a(1)\rangle \otimes |\varphi_b(2)\rangle \ldots |\varphi_n(N)\rangle\right] \tag{III.246}$$

où $\rho_p = +1$ lorsque l'opération de permutation est égale à un nombre pair de permutations entre deux particules[65] et $\rho_p = -1$ si ce nombre est impair.

[65] encore appelées "transpositions" en théorie des groupes.

Par contre, si l'on a affaire à N **bosons**, la fonction d'onde est totalement symétrique et s'écrit

$$|\Psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\{P\}} \widehat{P} \left[|\varphi_a(1)\rangle \otimes |\varphi_b(2)\rangle \ldots |\varphi_n(N)\rangle \right] \tag{III.247}$$

On notera que les bosons ne donnent lieu à aucun principe d'exclusion : en d'autres termes, le nombre de particules pouvant occuper un même état quantique n'est pas limité.
Par ailleurs, nous allons voir que le vecteur d'état d'une particule est un produit direct d'une partie spatiale $|\varphi(\vec{r})\rangle$ par une partie spinorielle $|\xi(s)\rangle$. La fonction totale peut alors s'écrire :

– dans le cas de "*fermions*" :

$$|\Psi_A\rangle = \begin{cases} |\varphi_A(\{\vec{r}\})\rangle \otimes |\xi_S(\{s\})\rangle \\ |\varphi_S(\{\vec{r}\})\rangle \otimes |\xi_A(\{s\})\rangle \end{cases} \tag{III.248}$$

– dans le cas de "*bosons*"

$$\Psi_S = \begin{cases} |\varphi_S(\{\vec{r}\})\rangle \otimes |\xi_S(\{s\})\rangle \\ |\varphi_A(\{\vec{r}\})\rangle \otimes |\xi_A(\{s\})\rangle \end{cases} \tag{III.249}$$

où

$$\{\vec{r}\} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2 \ldots \vec{r}_N) \tag{III.250}$$

et

$$\{s\} = (s_1, s_2 \ldots s_N) \tag{III.251}$$

Passons maintenant au cas, à vrai dire plus réel, de *particules en interaction mutuelle*[66].

Le principe d'exclusion ne peut plus alors s'appliquer sans commentaire, car, si l'on considère la représentation des coordonnées, la fonction d'onde rigoureuse d'un système n'a certainement plus la forme très particulière d'un déterminant de Slater. En guise d'approximation, on peut cependant utiliser un tel déterminant et le mieux que l'on puisse faire alors est de choisir les fonctions d'ondes individuelles de telle façon qu'elles rendent stationnaire l'énergie moyenne

$$E = \langle \Psi \mid \widehat{H} \mid \Psi \rangle$$

tout en restant normée.

[66] voir Chapitre VII.

Cette application du principe variationnel de Ritz [67] conduit ainsi à la théorie du *champ self-consistant de Fock*, qui est une extension de la *théorie de Hartree*. Nous l'appliquerons à l'atome d'hélium dans le chapitre VII.
Or, il est évident que dans les limites où cette approximation est acceptable et acceptée, le principe d'exclusion reste utilisable sous la forme indiquée plus haut.
C'est ainsi que ce principe permet d'expliquer toute la structure du tableau périodique des éléments, base de toute la chimie, à partir de la simple hypothèse que les électrons sont des fermions. C'est le grand mérite de Pauli d'avoir eu l'intuition de cette géniale explication, à l'époque de l'ancienne mécanique quantique.
Le caractère fermion des électrons est donc établi sur les bases les plus solides, puisque toute la structure de la matière ne peut se comprendre sans cette hypothèse [68].

[67] Voir paragraphe III.11.3
[68] Voir cours de Mécanique statistique chapitres II et III.

III.11 *Conclusions : Postulats de la physique quantique*

P1 : Le vecteur d'état
Le vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ (ket) appartenant ($\in$) à l'espace vectoriel $\mathcal{E}_H$ (espace de Hilbert) définit l'état du système quantique à l'instant t.
Ce vecteur d'état possède toutes les propriétés mathématiques requises par la physique quantique et en particulier le produit scalaire du vecteur $|\Psi(t)\rangle$ par le vecteur dual $\langle\Psi(t)|$ doit satisfaire à $\langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle = 1$.

P2 : L'opérateur représentant une grandeur physique
Une grandeur physique mesurable "observable" A est décrite par un opérateur $\widehat{A}$. Cet opérateur est linéaire et hermitien.

P3 : Mesure d'une grandeur physique A
Considérons l'état

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\varphi_{a_n}\rangle \quad \text{avec} \quad \langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle = 1$$

où $|\varphi_{a_n}\rangle$ est une base orthonormale :

$$\langle\varphi_{a_n}|\varphi_{a_{n'}}\rangle = \delta_{n,n'}$$

et complète :

$$\sum_n |\varphi_{a_n}\rangle\langle\varphi_{a_n}| = \hat{1}$$

de vecteurs propres $|\varphi_{a_n}\rangle$ et de valeurs propres a_n satisfaisant à

$$\widehat{A}|\varphi_{a_n}\rangle = a_n|\varphi_{a_n}\rangle$$

1. Lorsque le système quantique se trouve dans un des états $|\varphi_{a_n}\rangle$, la mesure de la grandeur physique $\widehat{A}|\Psi\rangle$ fournit comme résultat la valeur propre a_n avec la probabilité $\mathcal{P}_{a_n} = 1$
2. Lorsque le système se trouve dans l'état $|\Psi(t)\rangle$ à l'instant t, la mesure de la grandeur physique A founit le résultat a_n avec la probabilité $\mathcal{P}_{a_n} = |\langle\varphi_{a_n}|\Psi(t)\rangle|^2$ et le résultat de la mesure est donné par :

$$\boxed{\langle\widehat{A}\rangle = \langle\Psi(t)|\widehat{A}\Psi(t)\rangle = \sum_n \mathcal{P}_{a_n} a_n}$$

et si a_n est g_n fois dégénérée donnant lieu aux vecteurs d'état $|\varphi^{(\alpha)}_{a_n}\rangle$ ($\alpha = 1 \rightarrow g_n$) la probabilité est donnée par

$$\mathcal{P}_{a_n} = \sum_{\alpha=1}^{g_n} |\langle\varphi^{(\alpha)}_{a_n}|\Psi(t)\rangle|^2$$

P4 : Grandeurs physiques simultanément mesurables
Deux observables A, B, dont les opérateurs commutent

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = 0$$

possèdent une base de vecteurs propres commune. On dit alors qu'ils sont simultanément mesurables avec précision. Les deux grandeurs physiques $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ peuvent alors être appelées *observables compatibles O.C.*
L'ensemble des observables compatibles attachées à un système physique constitue un ensemble complet d'observables compatibles, un "ECOC".

P5 : Grandeurs physiques non simultanément mesurables
Deux grandeurs physiques A, B, dont les opérateurs ne commutent pas

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = i\hat{C}$$

ne sont pas simultanément mesurables avec précision et on a

$$\Delta A.\Delta B \geq \frac{\langle \hat{C} \rangle}{2}$$

P6 : Equation d'évolution
L'évolution temporelle du vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle$ est déterminée par l'équation d'évolution

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = \widehat{H}|\Psi(t)\rangle$$

qui résulte :
1) de $\langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle = 1$, c.-à-d. du caractère probabiliste de la théorie quantique
2) du principe de correspondance

P7 : Intégrales premières et symétrie
Si $\widehat{P}_R$ représente une opération de symétrie, on a

$$[\widehat{P}_R, \widehat{H}] = 0$$

ou encore

$$\widehat{P}_R^{-1} \widehat{H} \widehat{P}_R = \widehat{H}$$

Le hamiltonien $\widehat{H}$ est invariant par rapport à l'opération de symétrie $\widehat{P}_R$.
L'ensemble des opérations de symétrie du problème physique caractérisé par $\widehat{H}$ constitue un groupe : le "groupe de Schrödinger" $\widehat{P}_R|\Psi\rangle$ avec :

$\widehat{P}_R = e^{-i\lambda\widehat{G}_R}$ $\quad$ ($\widehat{G}_R$: générateur de la transformation de symétrie ; λ : paramètre réel)

et

$$[\widehat{G}_R, \widehat{H}] = 0$$

L'**observable** attachée au générateur $\widehat{G}_R$ d'une opération de symétrie $\widehat{P}_R$ est une **constante de mouvement**.

P8 : Principe de symétrie[69]
Le vecteur d'état $|\Psi\rangle$ dérivant l'état d'un système constitué de *particules élémentaires*, doit obligatoirement être symétrique $|\Psi_S\rangle$ ou antisymétrique $|\Psi_A\rangle$ par rapport aux permutations de ces particules et ce caractère se conserve dans le temps.
Conséquence : Toutes les particules identiques se classent en deux catégories.

Caractéristique	Bosons $\to |\Psi_S\rangle$	Fermions $\to |\Psi_A\rangle$
Moment angulaire :	$0\hbar,\ 1\hbar$	$\frac{1}{2}\hbar,\ \frac{3}{2}\hbar, \ldots$
Par état quantique :	nombre illimité de Bosons	1 fermion en accord avec
		le principe d'exclusion de *Pauli*
Statistique :	Bose-Einstein	Fermi-Dirac
Exemples :	photons γ, gluons	électrons, Leptons
		Quarks ($u = \frac{2}{3}|e|, d = -\frac{1}{3}|e|$)
	phonons, Bosons faibles	protons ($u\uparrow, u\downarrow, d\uparrow$)
	^4H_e	^3H_e
	D_2	H_2
		neutron ($d\uparrow, d\downarrow, u$)

Tableau III.2 : Caractéristiques des "Bosons" et "Fermions"

[69]Symétrie par rapport à l'opération de "permutation" de particules identiques.

III.12 *Méthodes d'approximation pour la résolution de l'équation de Schrödinger*

III.12.1 Théorie de perturbation

Seul un nombre très limité d'équations de Schrödinger

$$\widehat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \tag{P.1}$$

peut être résolu *exactement*; il faut donc développer des techniques d'approximation afin d'obtenir les valeurs propres E_i et vecteurs propres $|\Psi_i\rangle$ de l'équation (P.1).
La technique de perturbation est une de ces méthodes d'approximation.
Elle consiste à décrire la situation physique à l'aide de l'hamiltonien :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V} \tag{P.2}$$

où $\widehat{H}_0$ représente la partie la plus importante de l'énergie du problème physique et $\widehat{H}' = \lambda\widehat{V}$ constitue une faible perturbation.
On suppose alors que les solutions du problème de Schrödinger "non perturbé",

$$\widehat{H}_0|\varphi_i\rangle = E_i^{(0)}|\varphi_i\rangle \tag{P.3}$$

sont connues, c.-à-d. qu'on en connaît les valeurs propres $E_i^{(0)}$ et la base complète et orthonormale des vecteurs d'état $|\varphi_i\rangle$.
Nous nous limiterons ici au cas d'un spectre de niveaux d'énergie E_i discret[70].
La théorie de perturbation permet alors de trouver la solution de l'équation

$$(\widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V})|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \tag{P.4}$$

dans le cas où

$$\widehat{H}' = \lambda\widehat{V} \tag{P.5}$$

est une pertubation suffisamment faible ($\langle\widehat{H}'\rangle << \langle\widehat{H}_0\rangle$) pour que les $|\Psi_i\rangle$ et $|\varphi_i\rangle$ ne diffèrent que par des petites quantités.
Le coefficient λ désigne ici l'ordre de la perturbation. On exprime alors les $|\Psi_i\rangle$ et E_i comme une série de puissances λ :

$$|\Psi_i\rangle = N(\lambda)\left\{|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \cdots\right\} \tag{P.6}$$

[70]Le cas d'un spectre continu sera abordé au chapitre VIII.

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots \tag{P.7}$$

où $N(\lambda)$ assure que les $|\Psi_i\rangle$ soient normées.
L'équation de Schrödinger (P.4) s'écrit alors :

$$(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V})(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \cdots) = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \cdots)(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \cdots) \tag{P.8}$$

Notons que le facteur de normalisation $N(\lambda)$ n'apparaît pas dans l'équation (P.8).
Identifions les coefficients des puissances de λ.

Termes indépendants de λ :
A l'ordre zéro, on retrouve évidemment le problème non perturbé

$$\widehat{H}_0|\varphi_i\rangle = E_i^{(0)}|\varphi_i\rangle$$

d'où

$$|\Psi_i^{(0)}\rangle \equiv |\varphi_i\rangle$$

Termes en λ :

En identifiant les coefficients de ces termes, on obtient :

$$\widehat{H}_0|\Psi_i^{(1)}\rangle + \widehat{V}|\varphi_i\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}|\varphi_i\rangle \tag{P.9}$$

Afin de résoudre cette équation différentielle, on se contente d'extraire la solution sous forme d'une série de Fourier[71] : l'ensemble des $|\varphi_i\rangle$ formant une base orthonormale, on écrit :

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_j c_{ij}^{(1)}|\varphi_j\rangle \tag{P.10}$$

L'équation différentielle (P.9) devient alors, en projetant sur $\langle\varphi_k|$ (multipliant scalairement par φ_k^* à gauche et intégrant sur l'élément de volume $d\vec{r} = dx.dy.dz$)

$$E_k^0\langle\varphi_k|\Psi_i^{(1)}\rangle + \langle\varphi_k|\widehat{V}|\varphi_i\rangle = E_i^0\langle\varphi_k|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}\langle\varphi_k|\varphi_i\rangle$$

[71] Une discussion rigoureuse de la validité du développement (III.10) et de la théorie de perturbation se trouve dans "Eigenfunctions Expansions", E.C. Titchmarsh, Clarendon Press, Oxford, 1962 (chap. XIX et XX, vol. II).

ou encore, comme les $|\varphi_i\rangle$ forme une base orthonormale, et en utilisant (P.10),

$$(E_k^0 - E_i^0)\sum_j c_{ij}^{(1)}\delta_{kj} + \langle\varphi_k|\widehat{V}|\varphi_i\rangle = E_i^{(1)}\delta_{ki} \qquad \text{(P.11)}$$

Rappelons que dans (P.11) le symbole $\langle\varphi_k|\widehat{V}|\varphi_i\rangle$ s'écrit :

$$\langle\varphi_k|\widehat{V}|\varphi_i\rangle = \int \varphi_k^*(\vec{r})V(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})d\vec{r}$$

a) Cas non-dégénéré

Si l'on pose $i = k$ dans l'équation (P.11), on obtient :

$$E_i^{(1)} = \langle\varphi_i|\widehat{V}|\varphi_i\rangle \qquad \text{(P.12)}$$

donc la modification d'énergie au “premier ordre de pertubation”

$$\Delta E_i^{(1)} = \lambda E_i^{(1)} = \langle\varphi_i|\lambda\widehat{V}|\varphi_i\rangle \qquad \text{(P.13)}$$

et

$$E_i = E_i^0 + \langle\varphi_i|\widehat{H}'|\varphi_i\rangle \qquad \text{(P.14)}$$

Pour $k = j$ mais $i \neq k$ et $E_k^0 \neq E_i^0$ (cas d'un spectre d'énergie non dégénéré) dans (P.11), on trouve les coefficients $c_{ij}^{(1)}$ de (P.10)

$$c_{ij}^{(1)} = -\frac{\langle\varphi_j|\widehat{V}|\varphi_i\rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}} \qquad i \neq j \qquad \text{(P.15)}$$

et la correction au vecteur d'état $|\varphi_i\rangle$ au premier ordre (P.6) :

$$|\Psi_i\rangle = |\varphi_i\rangle - \sum_{j\neq i}\frac{\langle\varphi_j|\widehat{H}'|\varphi_i\rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}}|\varphi_j\rangle \qquad \text{(P.16)}$$

En identifiant les coefficients en λ^2, on obtient à l'aide d'un procédé similaire, la relation

$$(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})\sum_j c_{ij}^{(2)}\delta_{k,j} + \sum_j c_{ij}^{(1)}\langle\varphi_k|\widehat{V}|\varphi_j\rangle - E_i^{(1)}\sum_j c_{ij}^{(1)}\delta_{k,j} - E_i^{(2)}\delta_{k,i} = 0 \qquad \text{(P.17)}$$

où nous avons défini :

$$|\Psi_i^{(2)}\rangle = \sum_j c_{ij}^{(2)}|\varphi_j\rangle \qquad \text{(P.18)}$$

Rappelons que la relation (P.17) doit être vérifiée pour toute valeur de k.

1. Si $k = i$, (P.17) conduit à la modification d'énergie au deuxième ordre de perturbation :

$$\Delta E_i^{(2)} = -\sum_{j\neq i} \frac{|\langle\varphi_i|\widehat{H}'|\varphi_j\rangle|^2}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}} \tag{P.19}$$

2. pour $j = k$ et $E_k^{(0)} \neq E_i^{(0)}$ et $\neq E_j^{(0)}$, $k \neq i$, on obtient :

$$c_{ik}^{(2)} = c_{ik}^{(1)} \frac{E_i^{(1)}}{E_k^0 - E_i^{(0)}} - \sum_{j\neq i} c_{ij}^{(1)} \frac{\langle\varphi_i|\widehat{V}|\varphi_j\rangle}{E_k^0 - E_i^{(0)}} \tag{P.20}$$

D'autre part, la fonction d'onde totale obtenue après le second ordre de perturbation doit être orthonormée. Cette restriction impose les conditions :

$$\langle\varphi_i|\Psi_i^{(1)}\rangle = 0 \tag{P.21}$$

et

$$\langle\varphi_i|\Psi_i^{(2)}\rangle = -\frac{1}{2}\langle\Psi_i^{(1)}|\Psi_i^{(1)}\rangle$$

Vu la forme de $c_{ij}^{(1)}$ (P.15), la première relation est vérifiée, tandis que la seconde relation fournit :

$$c_{ii}^{(2)} = -\frac{1}{2}\sum_{j\neq i} \frac{|\langle\varphi_j|V|\varphi_i\rangle|^2}{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \tag{P.22}$$

et le vecteur d'état du i^{e}niveau (correct jusqu'au second ordre de perturbation) s'écrit finalement :

$$\begin{aligned}\Psi_i = |\varphi_i\rangle &- \sum_{j\neq i} \frac{\langle\varphi_j|\widehat{H}'|\varphi_i\rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}}|\varphi_j\rangle \\ &- \sum_{k\neq i}\left\{\frac{\langle\varphi_i|H'|\varphi_i\rangle\langle\varphi_k|H'|\varphi_i\rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} + \frac{1}{2}\frac{|\langle\varphi_i|H'|\varphi_k\rangle|^2}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})^2}\right. \\ &\left. - \sum_{j\neq i} \frac{\langle\varphi_k|H'|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|H'|\varphi_i\rangle}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})}\right\}|\varphi_k\rangle\end{aligned} \tag{P.23}$$

Cependant, avant d'utiliser (P.17) et (P.23), il faut d'abord s'assurer qu'il n'y avait pas de dégénérescence au premier ordre de perturbation.

b) Cas dégénéré au premier ordre de perturbation

Dans ce cas, l'équation (P.11)

$$(E_k^0 - E_i^0)\sum_j c_{ij}^{(1)}\delta_{kj} + \langle\varphi_k|\widehat{V}|\varphi_i\rangle = E_i^{(1)}\delta_{ki}$$

impose pour $k \neq i$ mais $E_k^0 = E_i^0$

$$\langle\varphi_k|\widehat{V}|\varphi_i\rangle = 0$$

c.-à-d. que les éléments de matrice non diagonaux doivent s'annuler ou encore qu'on doit *diagonaliser la matrice de l'interaction* H'. La diagonalisation de cette matrice *lève alors la dégénérescence*[72] et permet d'obtenir les nouveaux vecteurs d'état adaptés à la perturbation H'. Plus explicitement, on opère alors de la manière suivante.
Supposons que le niveau E_i^0 soit g fois dégénéré, en d'autres termes, à une même énergie E_i^0 correspondent les vecteurs de base

$$|\varphi_i^{(1)}\rangle,\ |\varphi_i^{(2)}\rangle\ldots|\varphi_i^{(g)}\rangle$$

On écrit alors la matrice[73] :

$$\begin{pmatrix} \langle\varphi_i^{(1)}|H'|\varphi_i^{(1)}\rangle & \langle\varphi_i^{(1)}|H'|\varphi_i^{(2)}\rangle & \langle\varphi_i^{(1)}|H'|\varphi_i^{(3)}\rangle & \\ \langle\varphi_i^{(2)}|H'|\varphi_i^{(1)}\rangle & \langle\varphi_i^{(2)}|H'|\varphi_i^{(2)}\rangle & \langle\varphi_i^{(2)}|H'|\varphi_i^{(3)}\rangle & \ldots \\ \langle\varphi_i^{(3)}|H'|\varphi_i^{(1)}\rangle & \langle\varphi_i^{(3)}|H'|\varphi_i^{(2)}\rangle & \langle\varphi_i^{(3)}|H'|\varphi_i^{(3)}\rangle & \ldots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{pmatrix}$$

On en cherche les valeurs propres et vecteurs propres. Les valeurs propres conduisent aux $\Delta E_i^{(1)}$ et les vecteurs propres fournissent les nouveaux vecteurs d'état :

$$|\phi_i\rangle = \sum_{j=1}^{g} c_{ij}|\varphi_i^{(j)}\rangle$$

qui doivent être O.N., ce qui impose

$$\sum_{j=1}^{g} |c_{ij}|^2 = 1$$

Exemple : Levée de dégénérescence dans le cas d'un état doublement dégénéré.
Supposons que le niveau $E_i^{(0)}$ est doublement dégénéré, admettant comme vecteurs d'état $|\varphi_i^{(1)}\rangle$ et $|\varphi_i^{(2)}\rangle$, orthonormés.
Dans ce cas, on part d'une combinaison

$$|\phi_i\rangle = c_1|\varphi_i^{(1)}\rangle + c_2|\varphi_i^{(2)}\rangle$$

[72] Cependant, dans certains cas rares, cette dégénérescence peut subsister.

[73] En théorie des groupes, cela correspond à une représentation irréductible Γ_i de dimension g dont les fonctions de base sont $\varphi_i^1 \ldots \varphi_i^{(g)}$.

Notons que, dans ce cas, on peut se limiter à l'ordre zéro pour le vecteur d'état puisqu'on veut obtenir la correction de l'énergie au premier ordre. La relation (P.9) fournit alors :

$$(\widehat{V} - E_i^{(1)})|\phi_i\rangle = 0$$

D'où en projetant sur $|\varphi_i^{(1)}\rangle$ et $|\varphi_i^{(2)}\rangle$, on est conduit au système d'équations :

$$\begin{aligned}
(\langle\varphi_i^{(1)}|\widehat{V}|\varphi_i^{(2)}\rangle - E_i^{(1)})\; c_1 + \langle\varphi_i^{(1)}|\widehat{V}|\varphi_i^{(2)}\rangle\; c_2 &= 0\\
(\langle\varphi_i^{(2)}|\widehat{V}|\varphi_i^{(1)}\rangle)\; c_1 + (\langle\varphi_i^{(2)}|\widehat{V}|\varphi_i^{(1)}\rangle - E_i^{(1)})\; c_2 &= 0
\end{aligned}$$

ou encore, en multipliant par λ

$$\begin{pmatrix} \langle\varphi_i^{(1)}|\widehat{H}'|\varphi_i^{(1)}\rangle - \Delta E_i^{(1)} & \langle\varphi_i^{(1)}|\widehat{H}'|\varphi_i^{(2)}\rangle \\ \langle\varphi_i^{(2)}|\widehat{H}'|\varphi_i^{(2)}\rangle & \langle\varphi_i^{(2)}|\widehat{H}'|\varphi_i^{(2)}\rangle - \Delta E_i^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

$\Delta E_i^{(1)}$ est alors solution du déterminant séculaire que nous écrivons symboliquement

$$\begin{vmatrix} H'_{1,1} - \Delta E_i^{(1)} & H'_{1,2} \\ H'_{2,1} & H'_{2,2} - \Delta E_i^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

et qui admet comme solutions

$$\Delta E_\pm = \frac{1}{2}(H'_{1,1} + H'_{2,2}) \pm \frac{1}{2}[(H'_{1,1} - H'_{2,2})^2 + 4(H'_{1,2})^2]^{1/2}$$

ce qui conduit aux modifications d'énergie au premier ordre :

$$\begin{aligned}
E_i^+ &= E_i^{(0)} + \Delta E_i^+\\
E_i^- &= E_i^{(0)} + \Delta E_i^-
\end{aligned}$$

et des vecteurs d'état

$$\begin{aligned}
|\phi_i^+\rangle &= c_1^+|\varphi_i^{(1)}\rangle + c_2^+|\varphi_i^{(2)}\rangle\\
|\phi_i^-\rangle &= c_1^-|\varphi_i^{(1)}\rangle + c_2^-|\varphi_i^{(2)}\rangle
\end{aligned}$$

où les $c_1^+,\ c_2^+\ (c_1^-,\ c_2^-)$ sont obtenus en remplaçant dans le déterminant séculaire respectivement $\Delta E_i^{(1)}$ par ΔE_i^+ et $\Delta E_i^{(1)}$ par ΔE_i^- tout en imposant que les vecteurs d'état $|\phi_i^+\rangle,\ |\phi_i^-\rangle$ soient orthonormaux.

III.12.2 Résumé : Théorie des perturbations stationnaires

Soit le problème décrit par l'hamiltonien : $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}'$
où $\widehat{H}' = \lambda\widehat{V}$ est une perturbation.
On connaît les vecteurs d'état du problème non perturbé :

$$H_0|\varphi_n^{(i)}\rangle = E_n^{(0)}|\varphi_n^{(i)}\rangle$$

$\longrightarrow$ l'indice $i : 1 \to g_n$ représente la dégénérescence du niveau d'énergie $E_n^{(0)}$.

1. Perturbation d'un niveau non dégénéré

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle\varphi_n|\widehat{H}'|\varphi_n\rangle + \sum_{j\neq n} \frac{|\langle\varphi_n|\widehat{H}'|\varphi_j\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \qquad \text{(P.24)}$$

$$|\Psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{j\neq n} \frac{\langle\varphi_j|\widehat{H}'|\varphi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}|\varphi_j\rangle \qquad \text{(P.25)}$$

2. Perturbation d'un niveau dégénéré $E_n^{(0)} \to |\varphi_n^{(i)}\rangle \quad (i : 1 \dots g_n)$

   (a) Lever la dégénérescence[74] du niveau $E_n^{(0)}$ en diagonalisant la matrice de l'interaction $\widehat{H}'$:

$$\begin{pmatrix} \langle\varphi_n^{(1)}|\widehat{H}'|\varphi_n^{(1)}\rangle \dots \langle\varphi_n^{(1)}|\widehat{H}'|\varphi_n^{(g_n)}\rangle \\ \vdots \\ \langle\varphi_n^{(g_n)}|\widehat{H}'|\varphi_n^{(1)}\rangle \dots \langle\varphi_n^{(g_n)}|\widehat{H}'|\varphi_n^{(g_n)}\rangle \end{pmatrix} \qquad \text{(P.26)}$$

   dont les g_n valeurs propres fournissent les g_n niveaux d'énergie éclatés $E_n^{[i]} = E_n^{(0)} + \langle\varphi_n^{[i]}|\widehat{H}'|\varphi_n^{[i]}\rangle$ et les vecteurs propres associés

$$\begin{pmatrix} c_{n,1} \\ \vdots \\ c_{n,g_n} \end{pmatrix}$$

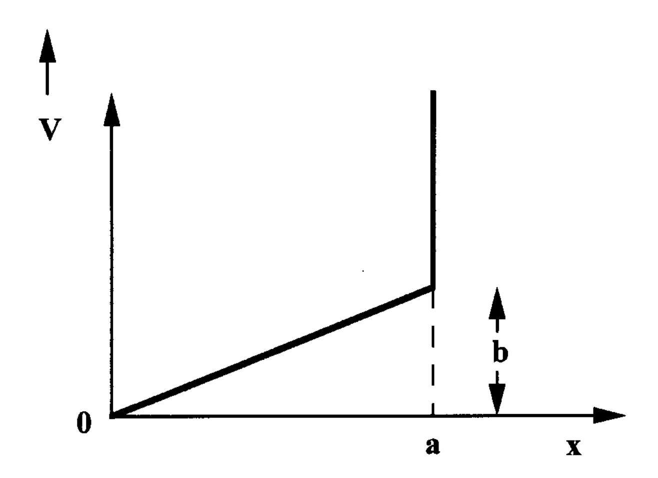
   conduisent aux g_n vecteurs d'état $|\varphi_n^{[i]}\rangle = \sum_j c_{n,j}|\varphi_n^{(j)}\rangle$ normés.

   (b) Les corrections du deuxième ordre sur E_n et du premier ordre de $|\Psi_n\rangle$ sont alors obtenues à partir des relations (P.24 et P.25) en remplaçant $|\varphi_n^{(i)}\rangle$ par $|\varphi_n^{[i]}\rangle$ dans le dernier terme respectivement E_n et $|\Psi_n\rangle$.

[74]très souvent la dégénérescence n'est pas entièrement levée.

III.12.3 Exercices sur la théorie de perturbation

Exercice 1 :
Calculez la modification des niveaux d'énergie d'une particule se déplaçant dans une boîte à une dimension, à laquelle est ajoutée une perturbation sous forme d'un gradient de potentiel linéaire (voir figure ci-dessous).



Dans ce cas, l'hamiltonien du sytème s'écrit :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}'$$

et se rapporte au domaine physique :

$$0 \leq x \leq a$$

Le problème d'ordre zéro

$$\widehat{H}_0 \varphi_n = E_n^{(0)} \varphi_n$$

a comme solutions[75]

$$\begin{aligned}
\varphi_n &= \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} \\
E_n^{(0)} &= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m\, a^2} \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, 4, \ldots
\end{aligned}$$

et la perturbation s'écrit :

$$H' = \frac{x}{a}.b$$

[75]Voir chapitre II.

La correction du premier ordre à l'énergie du $n^{\text{ième}}$ niveau vaut alors :

$$\begin{aligned}\Delta E_n^{(1)} &= \langle\varphi_n\left|\frac{x}{a}.b\right|\varphi_n\rangle \\ &= \frac{b}{a}\frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}(x)\sin\frac{n\pi x}{a}dx \\ &= \frac{2b}{a^2}\int_0^a x\sin^2\frac{n\pi x}{a}dx = \frac{b}{2}\end{aligned}$$

Au premier ordre les énergies de tous les états montent donc de la quantité $\frac{b}{2}$.
La correction au premier ordre de la fonction d'onde relative à l'état $|\varphi_n\rangle$ s'écrit :

$$|\Psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{f\neq n}\frac{\langle\varphi_n|H'|\varphi_f\rangle}{E_n^{(0)} - E_f^{(0)}}|\varphi_f\rangle$$

Dans ce cas,

$$E_n^{(0)} - E_f^{(0)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m\ a^2}(n^2 - f^2) = E_1^0(n^2 - f^2)$$

et

$$\begin{aligned}\langle\varphi_n|H'|\varphi_f\rangle &= \frac{2b}{a^2}\int_0^a x\sin\frac{f\pi x}{a}.\sin\frac{n\pi x}{a}dx \\ &= \frac{b}{a^2}\int_0^a x\ dx\left\{\cos\left[(f-n)\frac{\pi x}{a}\right] - \cos\left[(f+n)\frac{\pi x}{a}\right]\right\} \\ &= \frac{b}{\pi^2}\left\{\frac{1}{(f-n)^2}\int_0^{(f-n)\pi} x\cos x\ dx - \frac{1}{(f+n)^2}\int_0^{(f+n)\pi} x\cos x\ dx\right\} \\ &= \frac{2b}{\pi^2}\left\{\frac{1}{(f+n)^2} - \frac{1}{(f-n)^2}\right\} \qquad \text{si } f-n \text{ et } f+n \text{ sont impairs} \\ &= 0 \qquad \text{si } f-n \text{ et } f+n \text{ sont pairs}\end{aligned}$$

Fonction d'onde de l'état $|\Psi_1\rangle$
En tenant compte du résultat ci-dessus, on obtient les éléments de matrice :

$$\langle\varphi_1|\widehat{H}'|\varphi_2\rangle = \frac{2}{\pi^2}b\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{1^2}\right) = -0.18b\ ;\ \langle\varphi_1|\widehat{H}'|\varphi_3\rangle = 0$$
$$\langle\varphi_1|\widehat{H}'|\varphi_4\rangle = \frac{2}{\pi^2}b\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{3^2}\right) = -0.014b\ ;\ \langle\varphi_1|\widehat{H}'|\varphi_5\rangle = 0$$

D'où avec une bonne approximation, le vecteur d'état s'écrit :

$$|\Psi_1\rangle = |\varphi_1\rangle + 0.06\frac{a}{E_1^0}|\varphi_2\rangle + 0.0096\frac{b}{E_1^0}|\varphi_4\rangle + \dots$$

La correction du second ordre pour E_1 est obtenue par

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_{f \neq n} \frac{|\langle \varphi_n \widehat{H}' | \varphi_f \rangle|^2}{E_n^0 - E_f^0}$$

et en se limitant aux états $|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_4\rangle$, on a :

$$\Delta E_n^{(2)} = \frac{(-0.18b)^2}{-3E_1} + \frac{(-0.014b)^2}{-15E_1}$$

d'où

$$E_1 = E_1^0 + 0.5b - 0.0109\frac{b^2}{E_1^0}$$

Suggestion : Que devient la solution de ce problème lorsque le domaine physique est : $-a \leq x \leq a$?

Exercice 2

Déterminez dans le cadre de la représentation des coordonnées et au premier ordre de perturbation la modification de la fonction d'onde $\varphi_n(x)$ et du niveau d'énergie E_n^0 d'un oscillateur harmonique unidimensionnel. On suppose une perturbation de la forme :

$$\widehat{H}' = \frac{\lambda}{2}x^2$$

où λ est une quantité très petite.

On doit donc résoudre le problème de Schrödinger :

$$(\widehat{H}_0 + \widehat{H}')\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x)$$

Dans ce cas $\widehat{H}_0$ est le Hamiltonien d'un oscillateur harmonique unidimensionnel.

$$\widehat{H}_0' = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}K\hat{x}^2$$

Les solutions exactes du problème non perturbé

$$H_0\varphi_n(x) = E_n^0\varphi_n(x)$$

sont donc[76]

$$E_n^{(0)} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

[76] Voir chapitre II.

où

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$$

et

$$\varphi_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) e^{-1/2(x/x_0)^2}$$

avec

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

Les fonctions $H_n\left(\frac{x}{x_0}\right)$ sont les polynômes d'Hermite.
La modification des niveaux d'énergie au premier ordre de perturbation est donnée par :

$$\begin{aligned}\Delta E_n^{(1)} &= \langle\varphi_n|\widehat{H}'|\varphi_n\rangle \\ &= \frac{1}{2}\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi_n^*(x) x^2 \varphi_n(x) \\ &= \frac{1}{2}\lambda x_0^2 (n + \frac{1}{2})\end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned}E_n &= (n + \frac{1}{2})\hbar\omega + \frac{\lambda}{2m\omega^2}(n + \frac{1}{2})\hbar\omega \\ &= (n + \frac{1}{2})\hbar\omega(1 + \frac{\lambda}{2K})\end{aligned}$$

Comparez ce résulat à la solution exacte :

$$\begin{aligned}E_n = \hbar\omega'(n + \frac{1}{2}) \text{ avec } \omega' &= \left(\frac{\lambda + K}{m}\right)^{1/2} \\ &= \omega\left(1 + \frac{\lambda}{K}\right)^{1/2} \\ &= \omega\left(1 + \frac{\lambda}{2K} - \frac{1}{8}\left(\frac{\lambda}{K}\right)^2 + \dots\right)\end{aligned}$$

Montrez que

$$\Delta E_n^{(2)} \text{ vaut } -\frac{1}{8}\left(\frac{\lambda}{K}\right)^2$$

Vu que l'état $E_n^{(0)}$ est non-dégénéré, la modification de $\Psi_n(x)$ est obtenue par

$$\begin{aligned}
\Psi_n(x) &= \varphi_n(x) + \Delta\Psi_n^{(1)}(x) \\
\Delta\Psi_n^{(1)} &= \sum_{j\neq n} \frac{\langle\varphi_j|\widehat{H}'|\varphi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}\varphi_j \\
\langle\varphi_j|\widehat{H}'|\varphi_n\rangle &= \frac{\lambda}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\varphi_j(x)\, x^2\varphi_n(x) \\
&= \frac{\lambda}{2}x_0^2\frac{\sqrt{n(n-1)}}{2} \qquad \text{si } j = n-2 \\
&= \frac{\lambda}{2}x_0^2\frac{\sqrt{(n+1)(n+2)}}{2} \qquad \text{si } j = n+2 \\
&= \frac{\lambda}{2}x_0^2\left(n+\frac{1}{2}\right) \qquad \text{si } j = n \\
&= 0 \qquad \text{sinon}
\end{aligned}$$

Il s'en suit :

$$\Delta\Psi_n^{(1)} = \frac{\lambda}{2}\left\{\frac{x_0^2\sqrt{n(n-1)}}{2(E_n^0 - E_{n-2}^0)}\varphi_{n-2}(x) + \frac{x_0^2\sqrt{(n+1)(n+2)}}{2(E_n^0 - E_{n+2}^0)}\varphi_{n+2}(x)\right\}$$

avec

$$\begin{aligned}
E_n^0 - E_{n-2}^0 &= \left\{n + \frac{1}{2} - (n - 2 + \frac{1}{2})\right\}\hbar\omega = 2\hbar\omega \\
E_n^0 - E_{n+2}^0 &= -2\hbar\omega
\end{aligned}$$

Finalement, la fonction d'onde correcte à l'ordre λ s'écrit :

$$\Psi_n(x) = \varphi_n(x) + \frac{\lambda x_0^2}{8\hbar\omega}\left\{\sqrt{n(n-1)}\varphi_{n-2}(x) - \sqrt{(n+1)(n+2)}\varphi_{n+2}(x)\right\}$$

Exercice 3
Etudiez l'effet Stark sur l'oscillateur harmonique. On suppose un oscillateur de charge q placé dans un champ électrique $\vec{\varepsilon}$: $(\varepsilon, 0, 0)$ uniforme. Déterminez la modification d'énergie due à la perturbation

$$\widehat{H}' = -q\varepsilon\hat{x}$$

Le moment dipolaire dans la direction x des charges oscillantes vaut

$$\widehat{P}_x = q\hat{x}$$

et l'énergie d'interaction avec le champ électrique $\vec{\varepsilon}$ s'écrit :

$$\widehat{H}' = -\vec{P}.\vec{\varepsilon} = -q\varepsilon\hat{x}$$

Partant des solutions non perturbées de l'oscillateur harmonique, on voit qu'au premier ordre de perturbation, le champ électrique n'engendre pas de modification d'énergie. En effet :

$$\Delta E_n^{(1)} = -q\varepsilon\langle\varphi_n|\hat{x}|\varphi_n\rangle = -q\varepsilon\int_{-\infty}^{=\infty} dx\varphi_n^*(x)x\varphi_n(x) = 0$$

par raison de symétrie.
Au second ordre de perturbation, on obtient :

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_{j\neq n}\frac{|\langle\varphi_j| - q\varepsilon\hat{x}|\varphi_n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

Or

$$\langle\varphi_j^{(0)}|\hat{x}|\varphi_n^{(0)}\rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}\left[(2j)^{1/2}\delta_{n,j-1} + (2j+1)^{1/2}\delta_{n,j+1}\right]$$

d'où

$$\begin{aligned}\Delta E_n^{(2)} &= \frac{q^2\varepsilon^2}{4}\frac{\hbar}{m\omega}\left\{\frac{2n}{E_{n-1} - E_n} + \frac{2n+1}{E_{n+1} - E_n}\right\}\\ &= \frac{-q^2\varepsilon^2}{m\omega^2}(n - n + \frac{1}{2}) = \frac{-q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}\end{aligned}$$

Comparez au résultat exact obtenu en résolvant le problème de Schrödinger :

$$\left[\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}Kx^2 - q\varepsilon x\right]\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x)$$

que l'on peut aussi écrire

$$\left[\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(x - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2}\right)^2\right]\Psi_n(x) = \left(E_n + \frac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}\right)\Psi_n(x)$$

C'est la solution d'un oscillateur déplacé de la quantité $\frac{q\varepsilon}{m\omega^2}$
dont l'énergie vaut :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\varepsilon^2}{2m\omega^2}$$

Exercice 4 :Oscillateur harmonique à deux dimensions (2D)
On considère un oscillateur harmonique plan décrit par l'hamiltonien

$$\widehat{H}_0 = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2)$$

1. Montrez que ce hamiltonien s'écrit encore sous la forme :

$$\widehat{H}_0 = (\hat{a}_x^+ \hat{a}_x + \frac{1}{2})\hbar\omega + (\hat{a}_y^+ \hat{a}_y + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

où $\hat{a}_x^+, \hat{a}_y^+$ et $\hat{a}_x, \hat{a}_y$ sont respectivement des opérateurs de création et de destruction de l'oscillateur harmonique[77].

2. Donnez les niveaux d'énergie et vecteurs d'états du spectre de $\widehat{H}_0$.

Réponse :

$$E_{n_x,n_y} = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega$$
$$|n_x; n_y\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle$$

Premier état excité : $E_{0,1} = E_{1,0} \Rightarrow \begin{cases} |0;1\rangle = |0\rangle \otimes |1\rangle \\ |1;0\rangle = |1\rangle \otimes |0\rangle \end{cases}$ état dégénéré : $g_1 = 2$

Etat fondamental : $E_{0,0} \Rightarrow |0;0\rangle = |0\rangle \otimes 0\rangle$ état non-dégénéré $g_0 = 1$
Rappelons qu'en représentation des coordonnées, la fonction d'onde de l'état fondamental s'écrit :

$$\varphi_0(x,y) = \langle x,y|0;0\rangle = \frac{1}{[\pi\ x_0^2]^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x^2}{x_0}\right)} .e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{y^2}{y_0}\right)}$$

avec

$$x_0 = y_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}$$

3. L'oscillateur harmonique plan est soumis à la perturbation

$$\widehat{H}' = 2\lambda\hat{x}\hat{y} = \lambda x_0^2(\hat{a}_x^+ + \hat{a}_x)(\hat{a}_y^+ + \hat{a}_y)$$

c.-à-d. ($\lambda <<< 1$)

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}'$$

[77] Voir chapitre II, paragraphe II.8.4.

Déterminez les niveaux d'énergie et vecteurs d'état de l'état fondamental et du premier état excité du système perturbé $\widehat{H}$:

– jusqu'au premier ordre en $\widehat{H}'$ pour les vecteurs d'état,
– jusqu'au deuxième ordre en $\widehat{H}'$ concernant l'éclatement des niveaux d'énergie de $\widehat{H}_0$.

Etat fondamental
C'est un état non dégénéré d'où l'on peut appliquer directement les relations (P.24) :
Correction du premier ordre sur l'énergie :

$$\langle\varphi_0|\widehat{H}'|\varphi_0\rangle = 0 \qquad\qquad |\varphi_n\rangle = |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle$$

Correction du deuxième ordre sur l'énergie :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_n|\widehat{H}'|\varphi_0\rangle &= \langle n_x; n_y|\lambda x_0^2(\hat{a}_x^+ + \hat{a}_x)(\hat{a}_y^+ + \hat{a}_y)|0;0\rangle \\ &= \lambda x_0^2\langle n_x|(\hat{a}_x^+ + \hat{a}_x)|0\rangle.\langle n_y|(\hat{a}_y^+ + \hat{a}_y)|0\rangle\end{aligned}$$

c.-à-d.

$$\langle\varphi_n|\widehat{H}'|\varphi_0\rangle = \lambda x_0^2\; \delta_{n_x,1}.\delta_{n_y,1}$$

et finalement

$$E_0 = \hbar\omega + \frac{|\lambda x_0^2|^2}{E_{0,0} - E_{1,1}} = \hbar\omega\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\lambda}{m\omega^2}\right)^2\right]$$

Modification au 1^{er}ordre du vecteur d'état

$$|\Psi_0\rangle = |\varphi_0\rangle - \frac{\lambda x_0^2}{2\hbar\omega}|\varphi_2\rangle \equiv |0\rangle\otimes|0\rangle - \frac{\lambda}{2\hbar\omega}|1\rangle\otimes|1\rangle$$

Premier état excité
C'est un état dégénéré d'où l'on applique d'abord la relation (P.26) et ensuite les expressions (P.24) et (P.25).
La dégénérescence est double $g_1 = 2$.
Il s'agit donc de diagonaliser la matrice

$$\begin{pmatrix}\langle\varphi_1^{(1)}|\widehat{H}'|\varphi_1^{(1)}\rangle & \langle\varphi_1^{(1)}|\widehat{H}'|\varphi_1^{(2)}\rangle \\ \langle\varphi_1^{(2)}|\widehat{H}'|\varphi_1^{(1)}\rangle & \langle\varphi_1^{(2)}|\widehat{H}'|\varphi_1^{(2)}\rangle\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & \frac{\hbar\lambda}{m\omega} \\ \frac{\hbar\lambda}{m\omega} & 0\end{pmatrix}$$

où

$$|\varphi_1^{(1)}\rangle = |1\rangle \otimes |0\rangle$$
$$|\varphi_1^{(2)}\rangle = |0\rangle \otimes |1\rangle$$

dont les valeurs et vecteurs propres sont respectivement

$$\varepsilon_+ = \frac{\lambda\hbar}{m\omega} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$$
$$\varepsilon_- = -\frac{\lambda\hbar}{m\omega} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$$

Par conséquent :

$$E_1^{[1]} = E_1^{(0)} + \frac{\hbar\lambda}{m\omega} = 2\hbar\omega + \frac{\hbar\lambda}{m\omega}$$

avec

$$|\varphi_1^{[1]}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1^{(1)} + |\varphi_1^{(2)}\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle \otimes |0\rangle + |0\rangle \otimes |1\rangle)$$

et

$$E_1^{[2]} = E_1^{(0)} - \frac{\hbar\lambda}{m\omega} = 2\hbar\omega - \frac{\hbar\lambda}{m\omega}$$

avec

$$|\varphi_1^{[2]}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_1^{(1)}\rangle - |\varphi_1^{(2)}\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle \otimes |0\rangle - |0\rangle \otimes |1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1;0\rangle - |0;1\rangle)$$

En vue d'obtenir les corrections du deuxième ordre sur E_1 et du premier ordre sur le niveau d'énergie du premier état excité et du premier ordre sur $|\Psi_1\rangle$ nous appliquons maintenant les résultats (P.24 et P.25) en remplaçant $|\varphi_1^{(i)}\rangle$ par $|\varphi_1^{[i]}\rangle$ dans le dernier terme de E_n et de $|\Psi_1\rangle$.
Il en résulte, après correction au deuxième ordre :

$$E_1^{[1]} = 2\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{m\lambda} - \frac{\hbar\lambda^2}{m^2\omega^3}$$

et

$$E^{[2]} = 2\hbar\omega - \frac{\hbar\lambda}{m\omega} - \frac{\hbar\lambda^2}{m^2\omega^3}$$

tandis que les vecteurs d'état corrigés au premier ordre s'écrivent, respectivement :

$$|\Psi_1^{[1]}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle \otimes |0\rangle + |0\rangle \otimes |1\rangle) - \frac{\lambda}{4m\omega^2}(|2\rangle \otimes |1\rangle + |1\rangle \otimes |2\rangle)$$

et

$$|\Psi_1^{[2]}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle \otimes |0\rangle - |0\rangle \otimes |1\rangle) - \frac{\lambda}{4m\omega^2}(|2\rangle \otimes |1\rangle - |1\rangle \otimes |2\rangle)$$

Montrez qu'une rotation judicieuse des axes permet d'obtenir la solution exacte[78] :

$$E_{n_+,n_-} = \left(n_+ + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_+ + \left(n_- + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_-$$

avec

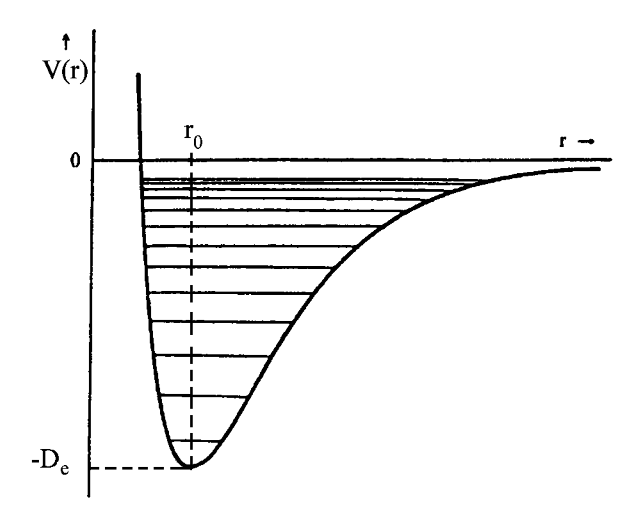
$$\omega_\pm = \omega\left(1 \pm \frac{2\lambda}{m\omega^2}\right)^{1/2}$$

Comparez ce résultat au calcul de perturbation.

Exercice 5 :

Le potentiel interatomique de la molécule HCl peut être approché par le potentiel de Morse :

$$V(r) = D_e\left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)}\right]^2 - D_e$$



L'expérience fournit les valeurs de l'énergie de dissociation :

$$D_e = 4.3 \text{ eV}$$

[78] Cette opération est équivalente à une transformation canonique qui conduit aux opérateurs $\hat{a}_+ = \hat{a}_x + i\hat{a}_y$ et $\hat{a}_- = \hat{a}_x - i\hat{a}_y$.

et de la distance d'équilibre entre les noyaux

$$r_0 = 1.3\mathring{A} = 0.13 \text{ nm}$$

1. Ecrire l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement interne de la molécule en précisant l'expression de la masse utilisée.

   Mettre en évidence les intégrales premières et en déduire la forme de la fonction d'onde. Dans quelles conditions peut-on, en première approximation, décomposer le spectre en un spectre de rotation pure et un spectre de vibration pure ?

2. Quelle est la meilleure approximation harmonique du potentiel de Morse ci-dessus, pour de faibles énergies d'excitation ? (développer $V(r)$ autour de r_0). En déduire la fréquence d'oscillateur ω_0 (en fonction de D_e et α).

   Quelles sont, dans cette approximation, les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde ?

3. Etudier par perturbation l'influence du premier terme d'anharmonicité dans le développement de $V(r)$. On se limitera au cas où $\ell = 0$ et on posera

   $$r - r_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}(a^+ + a)$$

   où a^+ et a sont les opérateurs de création et d'annihilation d'excitations de l'oscillateur harmonique, satisfaisant aux relations

   $$\begin{aligned} a^+|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle \\ a|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle \\ a|0\rangle &= 0 \end{aligned}$$

   Vérifier d'abord les relations suivantes :

   $$\begin{aligned} \langle n|r - r_0|n-1\rangle &= \sqrt{n}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \\ \langle n|r - r_0|n+1\rangle &= \sqrt{n+1}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \\ \langle n'|r - r_0|n\rangle &= 0 \quad \text{si } n \neq n'+1 \quad \text{ou} \quad n \neq n'-1 \\ \langle n+1|(r - r_0)^3|n\rangle &= 3(n+1)^{3/2}\left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^{3/2} \\ \langle n-1|(r - r_0)^3|n\rangle &= 3n^{3/2}\left(\frac{\hbar}{2m\omega_0}\right)^{3/2} \\ \langle n'|(r - r_0)^3|n\rangle &= 0 \quad \text{si } n' \neq n+1 \quad \text{ou} \quad n' \neq n-1 \end{aligned}$$

   Ecrire ensuite, dans la représentation $|n\rangle$, le développement de la fonction d'onde perturbée, limitée au premier ordre, et en déduire l'allongement moyen $\langle r - r_0\rangle$.

4. Donner enfin la valeur numérique de cet allongement dans l'état fondamental.

III.12.4 Méthode des variations

Considérons un système physique quelconque dont l'hamiltonien $\widehat{H}$, ne dépend pas du temps. Nous supposons que le spectre de $\widehat{H}$ contient au moins un état discret $|\Psi_n\rangle$

$$\widehat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \tag{R.1}$$

Bien que l'hamiltonien $\widehat{H}$ soit connu, il n'en est pas nécessairement de même de ses valeurs propres E_n et de ses états propres $|\Psi_n\rangle$. Nous allons exposer une méthode d'approximation applicable aux systèmes conservatifs et basée sur le principe variationnel de Ritz : la méthode variationnelle.

Théorème de Ritz

Nous allons montrer que la valeur moyenne d'un hamiltonien $\widehat{H}$ est stationnaire au voisinage de ses valeurs propres discrètes.
Soit $|\Phi\rangle$, un vecteur d'état arbitraire normalisable. On définit la fonctionnelle $E(\Phi)$ comme suit :

$$E(\Phi) = \frac{\langle\Phi|\widehat{H}|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} \tag{R.2}$$

$E(\Phi)$ est donc la valeur moyenne du hamiltonien $\widehat{H}$ dans l'état $|\Phi\rangle$.
Calculons l'accroissement $\delta E(\Phi)$ que subit $E(\Phi)$ quand Φ devient $\Phi + \delta\Phi$, où $\delta\Phi$ est un accroissement infinitésimal quelconque.
La relation (R.2) peut encore s'écrire

$$E(\Phi).\langle\Phi|\Phi\rangle = \langle\Phi|\widehat{H}|\Phi\rangle \tag{R.3}$$

Si nous différentions cette relation, il vient

$$\delta E(\Phi)\langle\Phi|\Phi\rangle + E(\Phi)[\langle\Phi|\delta\Phi\rangle + \langle\delta\Phi|\Phi\rangle] = \langle\Phi|\widehat{H}|\delta\Phi\rangle + \langle\delta\Phi|\widehat{H}|\Phi\rangle \tag{R.4}$$

et donc

$$\delta E(\Phi)\langle\Phi|\Phi\rangle = \langle\Phi|\widehat{H} - E(\Phi)|\delta\Phi\rangle + \langle\delta\Phi|\widehat{H} - E(\Phi)|\Phi\rangle \tag{R.5}$$

La valeur moyenne de $\widehat{H}$ est stationnaire si $\delta E(\Phi) = 0$, c'est-à-dire si

$$\langle\Phi|\widehat{H} - E(\Phi)|\delta\Phi\rangle + \langle\delta\Phi|\widehat{H} - E(\Phi)|\Phi\rangle = 0 \tag{R.6}$$

posons

$$|\varphi\rangle = [H - E(\Phi)]|\Phi\rangle \tag{R.7}$$

La relation (R.6) peut alors s'écrire

$$\langle\varphi|\delta\Phi\rangle + \langle\delta\Phi|\varphi\rangle = 0 \tag{R.8}$$

Cette dernière relation doit être vérifiée pour toute variation infinitésimale $|\delta\Phi\rangle$ de $|\Phi\rangle$; en particulier si l'on choisit

$$|\delta\Phi\rangle = \delta\lambda|\varphi\rangle \tag{R.9}$$

où $\delta\lambda$ est un infiniment petit réel.
En tenant compte de (R.9) la relation (R.8) devient

$$2\langle\varphi|\varphi\rangle = 0 \tag{R.10}$$

$|\varphi\rangle$ est donc un vecteur de norme nulle et par conséquent est nul.
Ce qui, vu la relation (R.7), entraîne

$$\widehat{H}|\Phi\rangle = E(\Phi)|\Phi\rangle \tag{R.11}$$

Nous pouvons en conclure que tout vecteur d'état $|\Phi\rangle = |\Psi_n\rangle$ pour lequel la fonctionnelle $E(\Phi)$ est stationnaire est une fonction propre de $\widehat{H}$ correspondant à la valeur propre $E_n = E(\Psi_n)$.
Inversément, si $|\Psi_n\rangle$ est une fonction propre de $\widehat{H}$ et E_n, l'énergie correspondante, $E_n = E(\Psi_n)$ et la fonctionnelle $E(\Psi_n)$ est stationnaire.
Il est intéressant de remarquer que si $|\Phi\rangle$ diffère d'une fonction propre de $\widehat{H}$, $|\Psi_n\rangle$, d'une valeur infinitésimale $|\delta\Phi\rangle$,

$$|\Phi\rangle = |\Psi_n\rangle + |\delta\Phi\rangle$$

alors la différence entre la fonctionnelle $E(\Phi)$ et la valeur propre E_n correspondant à $|\Psi_n\rangle$ est au plus quadratique en $|\delta\Phi\rangle$.
On en déduit que l'erreur réalisée sur $E(\Phi)$ est du second ordre en $|\delta\Phi\rangle$ quand on calcule l'énergie à l'aide d'une fonction approchée $|\Phi\rangle$ comme indiqué en (R.2).

Propriété du niveau fondamental d'un système

Une autre propriété importante de la fonctionnelle $E(\Phi)$ est qu'elle donne une limite supérieure à l'état fondamental exact E_0, c'est-à-dire que

$$E_0 \leq E(\Phi) \tag{R.12}$$

Pour démontrer cette propriété, nous développons le vecteur d'état arbitraire normalisable $|\Phi\rangle$, sur base des vecteurs propres $|\Psi_n\rangle$ de H.

$$|\Phi\rangle = \sum_n c_n |\Psi_n\rangle \tag{R.13}$$

En remplaçant cette nouvelle expression de $|\Phi\rangle$ dans l'équation (R.2), il vient

$$E(\Phi) = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \tag{R.14}$$

où nous avons utilisé le fait que

$$\widehat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \tag{R.15}$$

et

$$\langle\Phi|\Phi\rangle = \sum_n |c_n|^2 \tag{R.16}$$

Si nous soustrayons membre à membre l'énergie E_0 du niveau fondamental, l'équation (R.14) devient

$$E(\Phi) - E_0 = \frac{\sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |c_n|^2} \tag{R.17}$$

Comme $E_n \geq E_0$, le membre de droite de la relation (R.17) est toujours positif ou nul. On en déduit que l'égalité étant réalisée si tous les c_n sont égaux à 0, à l'exception de c_0, c'est-à-dire si

$$|\Phi\rangle = |\Psi_0\rangle \tag{R.18}$$

Cette propriété sert de base à la méthode des variations. On choisit, en se basant sur des raisonnements physiques, une famille de vecteurs d'état normalisables $|\Phi\{\alpha\}\rangle$[79], dépendant d'un certain nombre de paramètres $\{\alpha\}$. On calcule la valeur moyenne de $\widehat{H}$ dans l'état $|\Phi(\{\alpha\})\rangle$, $E(\{\alpha\})$, et on minimise $E(\{\alpha\})$ par rapport aux paramètres α ; la valeur minimale ainsi obtenue constitue une approximation du niveau fondamental E_0 du système. Les fonctions $\Phi(\{\alpha\}) = \langle\vec{r}|\Phi(\{\alpha\})\rangle$ sont appelées *FONCTIONS D'ESSAI* de la représentation des coordonnées et l'ensemble des paramètres porte le nom de "*PARAMETRES VARIATIONNELS*".

[79]satisfaisant aux conditions aux limites du problème physique.

Les niveaux excités

La méthode variationnelle peut également être utilisée pour obtenir la limite supérieure à l'énergie d'un état excité, A CONDITION que la fonction d'essai $\Phi(\alpha)$ soit orthogonale aux fonctions propres Ψ_n correspondant à des états ayant une énergie inférieure au niveau d'énergie que l'on veut borner par $E(\Phi(\alpha))$.
En effet, commençons par agencer les valeurs propres E par ordre croissant $E_0,\ E_1,\ E_2\ldots$ et supposons que Φ soit orthogonal aux fonctions propres Ψ_n $(n = 0, 1, \ldots, i)$.
On a donc

$$\langle\Psi_n|\Phi\rangle = 0 \qquad n = 0, 1, \ldots, i \tag{R.19}$$

Si nous développons sur l'ensemble des fonctions propres Ψ_n de $\widehat{H}$, nous avons

$$|\Phi\rangle = \sum_n c_n|\Psi_n\rangle \tag{R.20}$$

et

$$c_n = \langle\Psi_n|\Phi\rangle \qquad n = 0, 1, \ldots, i \tag{R.21}$$

et la fonctionnelle $E(\Phi)$ devient

$$E(\Phi) = \frac{\sum_{n=i+1}|c_n|^2 E_n}{\sum_{n=i+1}|c_n|^2} \tag{R.22}$$

et donc

$$E_{i+1} \leq E(\Phi) \tag{R.23}$$

Comme exemple, supposons que le vecteur propre, $|\Psi_0\rangle$, du niveau fondamental soit connu et prenons $|\Phi\rangle$ comme vecteur d'essai. Le vecteur

$$|\tilde{\Phi}\rangle = |\Phi\rangle - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\Phi\rangle \tag{R.24}$$

est orthogonal à $|\Psi_0\rangle$ et peut donc être utilisé pour obtenir une limite supérieure à E_1, l'énergie exacte du premier état excité.
Remarque :
Supposons que $|\Phi_0\rangle$ soit une approximation du véritable vecteur propre $|\Psi_0\rangle$ du niveau fondamental d'un hamiltonien $\widehat{H}$. Si $|\Phi_1\rangle$ est un vecteur orthogonal à $|\Phi_0\rangle$, on peut montrer que

$$E_1 - \varepsilon_0(E_1 - E_0) \leq E(\Phi_1) \tag{R.25}$$

où

$$\varepsilon_0 = 1 - |\langle\Psi_0|\Phi_0\rangle|^2 \tag{R.26}$$

et $E(\Phi_1)$ n'est donc pas une limite supérieure rigoureuse de E_1. Cependant, si $|\Phi_0\rangle$ est une bonne approximation de $|\Psi_0\rangle$

$$|\langle\Phi_0|\Psi_0\rangle|^2 \simeq 1 \tag{R.27}$$

et ε_0 sera petit. Il en résulte que le résultat du calcul variationnel sera d'autant meilleur.

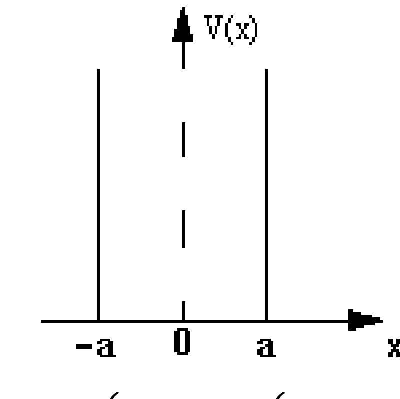
Synthèse

1. *Niveau fondamental*
   - On recherche $|\Psi_0\rangle$ et E_0 tels que $\widehat{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle$.
   - On choisit, en se basant sur des arguments physiques, une fonction d'essai $\Phi(\{\alpha\})$, dépendant d'un certain nombre de paramètres $\{\alpha\}$.
   - On calcule
   $$E(\Phi(\{\alpha\})) = \frac{\langle\Phi(\{\alpha\})|\widehat{H}|\Phi(\{\alpha\})\rangle}{\langle\Phi(\{\alpha\})|\Phi(\{\alpha\})\rangle}$$
   - On impose
   $$\frac{\partial E(\Phi(\alpha))}{\partial\alpha} = 0$$
   ce qui nous permet de déterminer les paramètres $\{\alpha\}$.
   - Lorqu'on connaît les α, on les introduit dans $\Phi(\alpha)$ et $E(\Phi(\alpha))$ pour obtenir une bonne approximation de Ψ_0 et de E_0.
2. *Niveaux excités*
   On procède de la même façon que pour l'état fondamental en ayant soin de choisir les fonctions d'essai orthogonales aux fonctions propres correspondant à des niveaux d'énergie inférieurs à celui considéré.

III.12.5 Exercice sur la méthode variationnelle

Exercice 1

Soit une particule se déplaçant dans le potentiel $V(x)$ (voir figure ci-dessous)



$$V(x) = \begin{cases} \infty \\ 0 \end{cases} \quad \text{pour} \begin{cases} |x| > a \\ |x| < a \end{cases}$$

1. *Résolution exacte* :
   Pour $|x| < a$ l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

Soit $k^2 = \frac{2mE}{\hbar}$
Il en résulte :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0$$

dont la solution est[80]

$$\Psi = A\cos kx + B\sin kx$$

Or il faut que

$$\begin{aligned} \Psi(a) = \Psi(-a) = 0 \\ A\cos ka + B\sin ka = 0 \\ A\cos ka - B\sin ka = 0 \end{aligned}$$

D'où $B = 0$ et l'on obtient pour l'état fondamental : $ka = \frac{\pi}{2}$ c.-à-d.

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{8m\,a^2} = 1.234\,\frac{\hbar^2}{m\,a^2}$$

[80] Voir chapitre II.13.1.

2. *Résolution par la méthode variationnelle* :
   En partant de la fonction d'essai $\Psi = A(1+\alpha x^2)$, la condition $\langle\Psi|\Psi'\rangle = 1$ impose :

$$A^2 \int_{-a}^{+a} dx(1+\alpha x^2)^2 = A^2 \left\{2a + 2\alpha\left(\frac{2a^3}{3}\right) + \alpha^2\frac{2a^5}{5}\right\} = 1$$

d'où

$$A^2 = \frac{1}{2\left(a + \frac{2\alpha a^3}{3} + \frac{\alpha^2 a^5}{5}\right)}$$

On minimise alors l'expression : $I = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}$
De $\frac{\partial I}{\partial\alpha} = 0$, on trouve

$$\alpha = -\frac{1}{a^2},$$

c.-à-d.

$$\Psi = \sqrt{\frac{15}{16a}}\left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)$$

et

$$E_0 = \frac{15}{32}\frac{\hbar^2}{m\ a}\int_{-a}^{+a} dx\left(\frac{2}{a^2}\right)\left(1-\frac{x^2}{a^2}\right) = 1.25\frac{\hbar^2}{m\ a^2},$$

ce qui constitue bien une limite supérieure mais très proche de la valeur exacte $1.234\frac{\hbar^2}{m\ a^2}$. Ainsi, comme exercice, on pourra voir que la fonction d'essai

$$\Psi = \alpha\left(1-\frac{x^2}{a^2}\right) + \beta\left(1-\frac{x^2}{a^2}\right)^2$$

donne comme énergie

$$E_0 = 1.234\,\frac{\hbar^2}{m\ a^2}$$

Suggestion :
Minimisez I par la méthode de Lagrange en écrivant :

$$I = \langle\Psi|H|\Psi\rangle + \lambda\langle\Psi|\Psi\rangle$$

De $\frac{\partial I}{\partial\alpha} = 0$ et $\frac{\partial I}{\partial\beta} = 0$, on obtient alors, en éliminant λ

$$64\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 + 56\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) - 21 = 0 \qquad \frac{\beta}{\alpha} = 0.2833$$

On peut donc conclure que la méthode est très efficace si l'on part d'une fonction d'essai suffisamment correcte.

Exercice 2

Déterminez par la méthode des variations, l'état fondamental et le premier état excité d'une particule dans un puits gaussien, c'est-à-dire soumise à un potentiel

$$V(x) = -V_0 \exp(-\alpha x^2)$$

Déterminez numériquement l'énergie correspondant à l'état fondamental et au premier état excité pour

$$V_0 = 1\text{Rydberg}$$

et

$$\alpha = \frac{1}{(10a_0^2)}$$

En assimilant le fond du puits à un puits parabolique perturbé, déterminez le niveau fondamental et le premier état excité à l'aide de la théorie des perturbations.
Comparez les résultats obtenus par la méthode variationnelle à ceux obtenus par la méthode des perturbations.
Suggestions :
Remarquons que pour $\alpha << 1$, le potentiel $V(x)$ peut se développer en

$$V(x) = -V_0 + \alpha V_0 x^2 - \frac{1}{2} V_0 \alpha^2 x^4 \ldots$$

On en déduit, par analogie avec l'oscillateur harmonique que l'on peut prendre une fonction d'essai de la forme

$$\Psi(\lambda) = A \exp\left(-\frac{\lambda}{2} x^2\right)$$

Avant de minimaliser l'énergie, on posera

$$\frac{\alpha + \lambda}{\lambda} = u$$

On obtient alors une équation pour u que l'on résoudra numériquement.
Pour le premier état excité, on choisira à l'aide des polynômes d'Hermite une fonction d'essai orthogonale à la fonction propre du premier état.
RAPPELS :

$$1\text{Rydberg} = \frac{m_e e^4}{2hbar^2} = 13.60 \text{ eV}$$
$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529\mathring{A}$$

Références :
Physics of atoms and molecules, B.H. Bransden and C.J. Joachain
Mécanique quantique, C. Cohen-Tannoudji, Tome II

Exercice 3

A l'aide du principe variationnel, trouvez la meilleure approximation harmonique (celle qui rend $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$ minimum) pour l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Comparez le résultat obtenu à la valeur exacte.
Suggestions : On part de

$$\Psi = A\, e^{-\frac{\alpha^2}{2}r^2}$$

On trouve

$$A = \frac{\alpha^{3/2}}{\pi^{3/4}}$$

et

$$\alpha = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\frac{1}{a_0}$$

ce qui donne

$$E_0 = -\frac{8}{3\pi}\frac{me^4}{2\hbar^2} = -\frac{8}{3\pi}\frac{e^2}{2a_0}$$

au lieu de

$$E_0 = -\frac{m\,e^4}{2\hbar^2} = -\frac{e^2}{2a_0}$$

Que vaut l'erreur relative : $\frac{\delta E_0}{E_0}$?

III.12.6 Méthode variationnelle linéaire

Equation séculaire

Le théorème de Ritz affirme que la fonctionnelle

$$E(\Phi) = \frac{\langle\Phi|\widehat{H}|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} \tag{L.1}$$

est stationnaire lorque $|\Phi\rangle$ est un état propre de $\widehat{H}$, auquel cas $E(\Phi)$ est alors la valeur propre de l'état $|\Phi\rangle$.
Considérons maintenant l'ensemble des vecteurs

$$|\Phi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle + \ldots + c_n|\varphi_n\rangle \tag{L.2}$$

où les $\{|\varphi_n\rangle\}$ sont choisis en fonction de la nature physique du système quantique étudié tandis que les c_i sont supposés réels[81].
Parmi cet ensemble de vecteurs nous cherchons alors ceux qui rendent $E(\Phi)$ stationnaire. Chacun de ces vecteurs fournira donc une approximation de l'état propre et de la valeur propre de $\widehat{H}$.
En tenant compte de (L.2), la fonctionnelle $E(\Phi)$ s'écrit encore

$$E(c_1, c_2, \ldots, c_n) = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j \Delta_{ij}} \tag{L.3.a}$$

avec

$$H_{ij} = \langle\varphi_i|\widehat{H}|\varphi_j\rangle \equiv H_{ji} \tag{L.3.b}$$

et

$$\Delta_{ij} = \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle \equiv \Delta_{ji} \tag{L.3.c}$$

En d'autres termes, nous devons chercher les $c_i^{(0)}$ qui rendent $E(c_1, \ldots c_i \ldots c_n)$ stationnaire. Ceci est réalisé lorsque

$$\frac{\partial E(c_1, \ldots c_i \ldots, c_n)}{\partial c_k}| = 0 \tag{L.4}$$

pour tous $c_k \quad (k : 1, 2, \ldots, n)$.
Or

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = \left\{ \langle\Phi|\Phi\rangle \frac{\partial}{\partial c_k} \left(\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij} \right) - \langle\phi|\widehat{H}|\phi\rangle \frac{\partial}{\partial c_k} \left(\sum_{i,j} c_i c_j \Delta_{ij} \right) \right\} [\langle\phi|\phi\rangle]^{-2}$$

On peut aisément vérifier que

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \left(\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} \right) = 2 \sum_i c_i H_{ki}$$

et

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \left(\sum_i \sum_j c_i c_j \Delta_{ij} \right) = 2 \sum_i c_i \Delta_{ki}$$

[81]mais pourraient également être imaginaires.

ce qui nous conduit au résultat

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = \frac{2}{\langle \phi | \phi \rangle} \left\{ \sum_i c_i H_{ki} - \frac{\langle \Phi | \widehat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \sum_i c_i \Delta_{ki} \right\}$$

et en tenant compte de (L.1) et (L.4), on obtient finalement :

$$\sum_i (H_{ki} - E(c_1^{(0)}, c_2^{(0)}, \dots c_n^{(0)}) \Delta_{ki}) c_i^{(0)} = 0 \quad \forall\, k \leq n$$

Nous cherchons donc les $c_i^{(0)}$ qui satisfont à la relation matricielle :

$$(\widehat{H} - E\widehat{\Delta})\vec{c} = 0$$

ou plus explicitement

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E(c_1^{(0)}, \dots, c_n^{(0)})\Delta_{11} & \dots\dots & H_{1n} - E(c_1^{(0)}, \dots, c_n^{(0)})\Delta_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - E(c_1^{(0)}, \dots, c_n^{(0)})\Delta_{n1} & \dots\dots & H_{nn} - E(c_1^{(0)}, \dots, c_n^{(0)})\Delta_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(0)} \\ c_2^{(0)} \\ \vdots \\ c_k^{(0)} \\ \vdots \\ c_n^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$

Notons que le déterminant

$$|\widehat{H} - E\widehat{\Delta}|$$

est un polynôme en E d'ordre n qui admet donc n racines données par l'équation

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E\Delta_{11} & \dots\dots & H_{1n} - E\Delta_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - E\Delta_{n1} & \dots\dots & H_{nn} - E\Delta_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

qui porte le nom de "*Equation séculaire*". Soient $E_1 \dots E_n$ les solutions de cette équation. Ainsi, si $E = E_\ell$ est une des solutions, cette solution vérifie

$$\sum_i (H_{ki} - E_\ell \Delta_{ki}) c_i^{(0)} = 0 \quad \forall\, k \leq n$$

et détermine le vecteur $\vec{c}_\ell$ associé à E_ℓ. Il s'en suit que

$$\sum_j \left[\sum_i (H_{ji} - E_\ell \Delta_{ji}) c_i^{(0)} \right] c_j^{(0)} = 0$$

c'est-à-dire

$$E_\ell = \frac{\sum_i \sum_j c_i^{(0)} c_j^{(0)} H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^{(0)} c_j^{(0)} \Delta_{ij}} \equiv E(c_1^{(0)}, \dots, c_n^{(0)})$$

est une solution stationnaire (cf. (L.4)) correspondant au vecteur

$$|\Phi\rangle = c_1^{(0)}|\varphi_1\rangle + c_2^{(0)}|\varphi_2\rangle + \cdots c_n^{(0)}|\varphi_n\rangle$$

Le raisonnement que nous venons d'appliquer sur la racine E_ℓ de "l'*équation séculaire*" est valable pour toutes les racines $E_1 \dots E_\ell \dots E_n$ de cette équation.
Remarques concernant la méthode variationnelle linéaire :
Notons que la représentation particulière :

$$H_{ij} = \langle\varphi_i|\widehat{H}|\varphi_j\rangle$$

dépend directement de la base finie $\{|\varphi_i\rangle\}$, $i : 1, \dots n$ utilisée comme vecteur d'état d'essai. De ce fait, la matrice d'éléments H_{ij} est seulement une représentation matricielle approchée du problème physique étudié et les solutions $E_\ell(\ell : 1, \dots, n)$ ne sont que des solutions approchées du problème. On peut montrer[82] que la solution exacte du problème est obtenue en choisissant une base orthonormale complète pour représenter le vecteur d'état d'essai $|\Phi\rangle$. Néanmoins, la méthode variationnelle linéaire est extrêmement utile lorsque la situation physique étudiée ne requiert qu'un nombre réduit de niveaux d'énergie.

En conclusion : Pour un sytème physique décrit par le hamiltonien $\widehat{H}$, un vecteur d'état d'essai du type

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i|\varphi_i\rangle \qquad \textbf{(où } \{|\varphi_i\rangle\} \textbf{ est une base hermitienne)}$$

admet n vecteurs

$$\vec{c}_\ell = \begin{pmatrix} c_1^{(0)} \\ \vdots \\ c_n^{(0)} \end{pmatrix}$$

associés aux n "solutions stationnaires" $E \equiv E_1, E_2, \dots E_\ell \dots E_n$ de l'équation séculaire : $|\widehat{H} - E\widehat{\Delta}| = 0$ qui rendent la fonctionnelle

$$E(\Phi) = \frac{\langle\Phi|\widehat{H}|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle}$$

stationnaire.
Le vecteur $\vec{c}_\ell$ relatif à la solution approchée E_ℓ doit satisfaire à l'équation matricielle

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_\ell\Delta_{11} & \dots\dots & H_{1n} - E_\ell\Delta_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - E_\ell\Delta_{n1} & \dots\dots & H_{nn} - E_\ell\Delta_{nn} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} c_1^{(0)} \\ \vdots \\ c_n^{(0)} \end{vmatrix} = 0$$

[82] B.L. Moiseiwitsch : Variational Principles (Wiley-Intersciences, 1966, p. 166).

avec

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \widehat{H} | \varphi_j \rangle$$
$$\Delta_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

Exercice
Appliquez la méthode variationnelle linéaire au problème de l'oscillateur anharmonique à une dimension décrit par le hamiltonien

$$\widehat{H} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + \lambda x^4$$

Suggestion : Utiliser la fonction d'essai

$$\Phi(x) = c_1 \varphi_0(x) + c_2 \varphi_2(x)$$

où $\varphi_0(x)$ et $\varphi_2(x)$ sont les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique à une dimension $(n = 0, 1)$.

– Pourquoi n'a-t-on pas inclus l'état $\varphi_1(x)$?
– Montrez que les éléments intervenant dans le déterminant sont respectivement :

$$H_{11} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{3}{4}\lambda x_0^4$$
$$H_{12} = \frac{3}{\sqrt{2}}\lambda x_0^4 = H_{21}$$
$$H_{22} = \frac{5}{2}\hbar\omega + \frac{39}{4}\lambda x_0^4$$

Utilisez les relations entre polynômes d'Hermite ($q = \frac{x}{x_0}$) :

$$H_{n+1}(q) + 2n\, H_{n-1}(q) - 2\frac{x}{x_0} H_n(q) = 0$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} H_n(q) H_{n'}(q) dq = 2^n n!\, \sqrt{\pi}\, \delta_{nn'}$$

pour obtenir ces résultats. Vérifiez les valeurs des éléments de matrice H_{ij} par la méthode des opérateurs de création et de destruction.

– Montrez que la solution du déterminant

$$|\widehat{H} - E\widehat{\Delta}| = 0$$

vaut

$$E_\pm = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}[(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}H_{21}]^{1/2}$$
$$= \frac{3}{2}\hbar\omega + \frac{21}{4}\lambda x_0^4 \pm [\hbar^2\omega^2 + 9\lambda\hbar\omega x_0^4 + \frac{99}{4}\lambda^2 x_0^8]^{1/2}$$

– Montrez qu'à chacune des solutions E_+, E_- correspond respectivement le vecteur

$$\vec{c}_+ = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}_+ \qquad \vec{c}_- = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}_-$$

qui conduit aux solutions de la forme

$$\Phi_- = N_- \left[\varphi_1 + \frac{H_{21}}{E_+ - H_{22}} \varphi_2 \right]$$
$$\Phi_+ = N_+ \left[\varphi_2 + \frac{H_{12}}{E_+ - H_{11}} \varphi_1 \right]$$

Explicitez ces résultats dans ce cas particulier.

– Discutez les limites

$$\frac{\lambda x_0^4}{\hbar\omega} << 1 \quad \text{et} \quad \frac{\lambda x_0^4}{\hbar\omega} >> 1$$

III.13 *Appendice C : Le cadre mathématique de l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H$*

III.13.1 Introduction

Pour ceux qui désirent approfondir les "fondements mathématiques" de ce formalisme général, nous exposerons dans ce qui suit les propriétés mathématiques importantes des opérateurs et vecteurs d'état de "l'espace de Hilbert" $\mathcal{E}_H$ sans prétendre à la rigueur mathématique désirée[83].
Nous conseillons vivement à l'étudiant de revoir les notions telles que opérateurs linéaires, calcul matriciel, valeurs et vecteurs propres du cours d'algèbre de 1re candidature. Contrairement aux ouvrages mathématiques sur l'analyse hilbertienne, nous utiliserons dans ce qui suit les notations et conventions dues à Dirac, qui ont l'avantage de suivre de près les règles habituelles du calcul matriciel et qui sont d'ailleurs adoptées dans la plupart des cours de mécanique quantique.

III.13.2 Espace vectoriel de dimension finie

– Un espace vectoriel linéaire $\mathcal{E}_\ell$ est un ensemble d'éléments notés

$$|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, \ldots$$

et appelés "vecteurs", ensemble qui est muni des "opérateurs d'addition" (opération interne) et de "multiplication par un scalaire" (opération externe), c'est-à-dire :

[83] Une bibliographie bien fournie sur cet aspect mathématique est mentionnée à la fin de l'appendice.

1. A un couple de vecteurs $|a\rangle, |b\rangle$ on associe un nouveau vecteur $|c\rangle$, appelé "vecteur somme" tel que :

$$\begin{aligned} |c\rangle &= |a\rangle + |b\rangle \\ |a\rangle + |b\rangle &= |b\rangle + |a\rangle \qquad \text{loi commutative} \\ (|a\rangle + |b\rangle) + |c\rangle &= |a\rangle + (|b\rangle + |c\rangle) \qquad \text{loi associative} \end{aligned}$$

2. Cet espace possède un élément neutre $|\ \rangle$:

$$|a\rangle + |\ \rangle = |a\rangle$$

3. A chaque vecteur $|a\rangle$ correspond un anti-vecteur $|-a\rangle$ qui satisfait à la relation :

$$|a\rangle + |-a\rangle = |\ \rangle$$

4. Si α et β sont des scalaires complexes ou réels

$$\begin{aligned} \alpha(|a\rangle + |b\rangle) &= \alpha|a\rangle + \alpha|b\rangle \\ (\alpha + \beta)|a\rangle &= \alpha|a\rangle + \beta|a\rangle \\ \alpha\beta|a\rangle &= \alpha(\beta|a\rangle) \\ \hat{1}|a\rangle &= |a\rangle \end{aligned}$$

   où $\hat{1}$ est la matrice unité.

– Un **produit scalaire** est une loi qui, à tout couple de vecteurs de ε_ℓ, $(|a\rangle, |b\rangle)$ associe un scalaire $\langle a|b\rangle$ qui vérifie les propriétés suivantes :

  1. $\langle a|a\rangle > 0$
  2. $\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*$
  3. $\langle \alpha a|\beta b\rangle = \alpha^*\beta\langle a|b\rangle$
     $\langle a|(|b\rangle + |c\rangle)\rangle = \langle a|b\rangle + \langle a|c\rangle$
  4. La norme du vecteur $|a\rangle$ est définie par

  $$||a|| = \sqrt{\langle a|a\rangle}$$

     et satisfait à l'inégalité de Schwartz

  $$|\langle a|b\rangle|^2 \leq \langle a|a\rangle.\langle b|b\rangle$$

     qui devient une égalité si $|a\rangle$ est parallèle à $|b\rangle$.

– Une base de ε_ℓ est une partie génératrice ordonnée dont les éléments sont linéairement indépendants. Le nombre d'éléments d'une base quelconque de ε_ℓ détermine la dimension de ε_ℓ.

L'ensemble des vecteurs $|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots, |e_n\rangle$ est une base orthonormée de ε_ℓ si on a

1. la relation d'orthonormalisation

$$\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij} \quad (i,j = 1,2,\dots n)$$

2. la fermeture de l'ensemble
   pour tous les vecteurs $|a\rangle$ de ε_ℓ

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i|e_i\rangle \qquad \text{avec} \qquad c_i = \langle e_i|a\rangle$$

   c'est-à-dire :

$$|a\rangle = \sum_i |e_i\rangle\langle e_i|a\rangle$$

   d'où :

$$\sum_{i=1}^{n} |e_i\rangle\langle e_i| = \hat{1} \qquad (= \text{matrice unité de dimension } n)$$

   On peut toujours construire une telle base par le procédé de Schmidt[84].

III.13.3 Espaces vectoriels de dimension infinie : $\mathcal{E}_H$

Nous avons appris au chapitre III qu'un formalisme mathématique général de la cinématique quantique doit nécessairement s'appuyer sur les règles du calcul des probabilités et les propriétés des opérateurs hermitiens.
Ainsi, en mécanique ondulatoire, on postule qu'une particule est décrite par une fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ de l'espace de configuration dont l'interprétation physique est celle-ci : le carré de la norme de $\Psi(\vec{r})$ représente la densité de probabilité :

$$\rho(\vec{r}) = ||\Psi(\vec{r})||^2$$

en un endroit donné et

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = 1 \qquad \text{où} \qquad d\vec{r} = dx\ dy\ dz$$

Pour que la normalisation ci-dessus ait un sens, il faut que la fonction d'onde appartienne à l'espace fonctionnel $\mathcal{L}^2$, constitué des fonctions mesurables et de carré intégrable.
L'espace $\mathcal{L}^2$ est de dimension infinie et possède la structure d'un espace de Hilbert séparable (Théorème de Riesz-Fisher). Nous sommes donc amenés à considérer des espaces vectoriels de dimension infinie même si cette extension pose quelques problèmes d'ordre mathématique que nous ne développerons pas ici (convergence de séries infinies,

[84]Soient $|1\rangle$ et $|2\rangle$ deux vecteurs quelconques. On peut toujours remplacer le vecteur $|2\rangle$ par le vecteur $|e_2\rangle = |2\rangle - a_{12}|1\rangle$ $(a_{12} = \langle 1|2\rangle)$ qui est orthogonal à $|e_1\rangle \equiv |1\rangle$.

fermeture d'ensembles de vecteurs orthogonaux, etc). En physique, on travaille par analogie avec le cas fini-dimensionnel.
Un espace de Hilbert $\mathcal{E}_H$ est un espace vectoriel linéaire muni d'un produit scalaire et complet (chaque suite de Cauchy de vecteurs de cet espace converge vers une limite appartenant à $\mathcal{E}_H$). Un espace de Hilbert est séparable s'il possède une base orthonormée formée d'un ensemble dénombrable (fini ou non) de vecteurs.
Exemples simples de bases orthonormées pour $\mathcal{L}^2(I)$ où I est un intervalle de $\mathcal{R}$

1. $\mathcal{L}^2([0, 2\pi[)$: base de fonctions trigonométriques (voir chapitre IV : Moment cinétique)

$$C_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

2. $\mathcal{L}^2([-1, 1[)$: base des polynômes de Legendre (voir chapitre IV)

$$L_m(x) = \frac{1}{2^m m!} D_x^m (x^2 - 1)^m$$

3. $\mathcal{L}^2([-\infty, +\infty[)$: base des polynômes d'Hermite (voir chapitre II : Oscillateur harmonique)

$$H_m(x) = (-1)^m e^{x^2} D_x^m (e^{-x^2})$$

où les nombres m sont des entiers.

III.13.4 Espace des états et notations de Dirac

Le chapitre II a montré le rôle symétrique joué par $\Psi(\vec{r})$ et $\Psi(\vec{p})$, respectivement fonctions d'onde dans l'espace de configuration et dans l'espace des impulsions. Ceci se comprend aisément si l'on admet que ces fonctions sont des représentations particulières d'un même vecteur appartenant à un espace à une infinité de dimensions. On construit donc la théorie en partant directement de cette notion de vecteur. On postule que les états dynamiques d'un système sont associés à des vecteurs d'état appartenant à un espace vectoriel abstrait, l'espace des états du système. Le principe de superposition des états dynamiques et l'isomorphisme entre cet espace et l'espace des fonctions d'onde définissant la structure de celui-ci, $\mathcal{E}_H$, est un espace de Hilbert.
Eléments de ε : KETS
Les vecteurs d'état sont aussi appelés "kets" et sont notés $|.\rangle$ avec un symbole à l'intérieur (exemple : $|\phi\rangle, |\Psi\rangle, \ldots, |\varphi_n\rangle, |n\rangle$).
Eléments du dual ε_H^* : BRAS
En algèbre, à chaque espace vectoriel peut être associé un espace vectoriel dual grâce à la notion de fonctionnelle linéaire. Ainsi, ε_H^* est l'ensemble des fonctionnelles linéaires sur ε_H et ses éléments, appelés "bras", sont écrits avec le symbole $\langle.|$ (exemple : $\langle\phi|, \langle\Psi|, \langle\varphi_n|, \langle n|, \ldots$).
Donc, on écrit pour une fonctionnelle linéaire des kets $|n\rangle$ quelconques :

$$\langle\varphi| \equiv \varphi(|n\rangle)$$

et si $|n\rangle$ est un ket particulier, la valeur de la fonction φ est le scalaire

$$\langle\varphi|n\rangle$$

produit scalaire des kets $|\varphi\rangle$ et $|n\rangle$. En effet, il existe une correspondance biunivoque entre kets et bras et cette correspondance est antilinéaire :

$$\lambda|n\rangle \leftrightarrow \langle \quad n|\lambda^*$$
$$\langle n|m\rangle \leftrightarrow \langle \quad m|n\rangle = \langle n|m\rangle^*$$

Les bras et les kets associés de telle façon sont dits conjugués l'un de l'autre :
ex. : le ket $|n\rangle$ est conjugué au bra $\langle n|$.

Opérateurs linéaires

Un opérateur linéaire $\widehat{A}$ agissant sur $\mathcal{E}_H$ est une loi qui associe à tout ket de $\mathcal{E}_H$ un autre ket et de ε_H de manière linéaire.
On a en outre les définitions suivantes :

1. Produit de deux opérateurs $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$:

$$\left(\widehat{A}\widehat{B}\right) = \widehat{A}(\widehat{B}|n\rangle), \forall|n\rangle \in \mathcal{E}_H$$

2. Commutateur de $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$:

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = \widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A}$$

3. Elément de matrice de $\widehat{A}$ entre deux kets quelconques :

$$\langle n|\widehat{A}|m\rangle = \langle n|(\widehat{A}|m\rangle) = (\langle n|\widehat{A})|m\rangle$$

Conjugaison hermitique

La correspondance biunivoque entre kets et bras implique une relation de conjugaison analogue entre opérateurs linéaires, appelée conjugaison hermitique, qui associe à tout opérateur $\widehat{A}$ un opérateur $\widehat{A}^+$, appelé adjoint de $\widehat{A}$.
On a donc la correspondance suivante :

$$|n'\rangle = \widehat{A}|n\rangle \leftrightarrow \langle \quad n'| = \langle n|\widehat{A}^+ = \langle \widehat{A}n|$$

Pour les kets et les bras, on écrit également $(|n\rangle)^+ = \langle n|$.
Ainsi on retrouve

$$\langle n|m\rangle^* = \langle m|n\rangle$$

Propriétés :

1. $\langle n|\widehat{A}^+|m\rangle = \langle m|\widehat{A}|n\rangle^*$
2. $(\widehat{A}^+)^+ = \widehat{A}$
3. $(\lambda\widehat{A})^+ = \lambda^*\widehat{A}^+$
4. $(\widehat{A}+\widehat{B})^+ = \widehat{A}^+ + \widehat{B}^+$
5. $(\widehat{A}\widehat{B})^+ = \widehat{B}^+\widehat{A}^+$

Règle pour la conjugaison hermitique d'une expression quelconque

1. remplacer $\widehat{A}$ par $\widehat{A}^+$
   λ par λ^* et $|n\rangle$ par $\langle n|$ et inversément ;
2. inverser l'ordre des facteurs
   exemple :

$$\left\{\lambda\langle n|\widehat{A}|m\rangle|w\rangle\langle\Psi|\right\}^+ = \lambda^*\langle m|\widehat{A}^+|n\rangle|\Psi\rangle\langle w|$$

Un opérateur est dit hermitien s'il coïncide avec son adjoint

$$\widehat{A} = \widehat{A}^+$$

On a dans ce cas : $\langle n|\widehat{A}|m\rangle = \langle m|\widehat{A}|n\rangle^*$
exemple : $P_n = |n\rangle\langle n|$

Produit tensoriel de deux espaces d'états

Cette opération, encore appelée produit direct, est très importante pour plusieurs raisons :

1. Elle permet d'étudier des sytèmes possédant plusieurs degrés de liberté internes ;
2. Elle permet de considérer des systèmes à plusieurs particules comme un système total ;
3. Elle permet de simplifier la résolution de problèmes à plusieurs dimensions en ramenant le calcul à une dimension, pour autant qu'il n'y ait pas de couplage.

Définition :
Soient ε_1 et ε_2 deux espaces vectoriels de dimension respective N_1 et N_2. L'espace vectoriel ε est appelé produit tensoriel de ε_1 et ε_2,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \otimes \varepsilon_2$$

si à tout couple de vecteurs $|\Psi(1)\rangle$ appartenant à ε_1 et $|\phi(2)\rangle$ appartenant à ε_2, on associe un vecteur de ε, noté

$$|\Psi(1),\phi(2)\rangle \equiv |\Psi(1)\rangle|\phi(2)\rangle \equiv |\Psi(1)\rangle \otimes |\phi(2)\rangle \equiv |\phi(2)\rangle \otimes |\Psi(1)\rangle$$

et appelé produit direct de $|\Psi(1)\rangle$ et $|\phi(2)\rangle$. Cette correspondance étant linéaire et distributive et telle que, si les ensembles $\{|\varphi_n(1)\rangle\}$ et $\{|\varphi_m(2)\rangle\}$ sont des bases dans ε_1 et ε_2 respectivement, alors l'ensemble des vecteurs $\{|\varphi_n(1)\rangle \otimes |\varphi_m(2)\rangle\}$ constitue une base dans $\varepsilon(\dim \varepsilon = N_1N_2)$.

Propriétés :

1. Les composantes d'un vecteur produit direct sont les produits des composantes des deux vecteurs du produit direct ;
2. Soit un vecteur quelconque $|\chi\rangle$ de ε. Il n'existe pas en général de vecteurs de ε_1 et ε_2 dont $|\chi\rangle$ soit le produit direct. Cependant, un vecteur quelconque de ε peut toujours être décomposé comme suit :

$$|\chi\rangle = \sum_{n,m} c_{n,m} |\varphi_n(1)\rangle \otimes |\varphi_m(2)\rangle$$

3. Produit scalaire dans ε :

$$\langle \chi' | \chi \rangle = \sum_{n,m} |c_{n,m}|^2 \langle \varphi'_n(1) | \varphi_n(1) \rangle \langle \varphi'_m(2) | \varphi_m(2) \rangle$$

Produit tensoriel d'opérateurs :
Soient $\widehat{A}(1)$ et $\widehat{B}(2)$ des opérateurs linéaires agissant dans ε_1 et ε_2 respectivement.
On définit l'opérateur produit direct de $\widehat{A}(1)$ et $\widehat{B}(2)$, agissant dans ε, par la relation :

$$[\widehat{A}(1) \otimes \widehat{B}(2)][|\Psi(1)\rangle \otimes |\phi(2)\rangle] = [\widehat{A}(1)|\Psi(1)\rangle] \otimes [\widehat{B}(2)|\Phi(2)\rangle]$$

Concerne : $\forall \widehat{A}(1), \widehat{B}(2) : \; [\widehat{A}(1), \widehat{B}(2)] = 0$
Exemples :

1. Degrés de liberté internes d'une particule : le spin et l'isospin ;
2. Etats d'un système de deux particules ;
3. L'oscillateur harmonique à 3 dimensions.

III.13.5 Equations aux valeurs propres et observables

Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur

1. Le ket $|\varphi_n\rangle$ est vecteur propre de l'opérateur $\widehat{A}$ avec la valeur propre a_n si l'équation aux valeurs propres

$$\widehat{A}|\Psi\rangle = a_n |\varphi_n\rangle$$

   est satisfaite.
   L'ensemble des valeurs propres de $\widehat{A}$ est appelé **spectre de $\widehat{A}$**.
2. Une valeur propre a_n est non-dégénérée s'il lui correspond un vecteur propre unique (à une constante multiplicative près).

Une valeur propre a_n est dégénérée d'ordre ou de dégénérescence g_n s'il lui correspond g_n vecteurs propres linéairement indépendants :

$$\widehat{A}|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle = a_n|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle \qquad \forall\alpha = 1, 2, \ldots g_n$$

L'ensemble de ces vecteurs propres constitue un espace vectoriel de dimension g_n, appelé sous-espace propre de la valeur propre a_n.

3. Les valeurs propres de $\widehat{A}$ sont les racines du polynôme caractéristique

$$\text{dét } (\widehat{A} - a_n\hat{1})$$

Pour déterminer les vecteurs propres de $\widehat{A}$, il faut diagonaliser $\widehat{A}$, ce qui n'est pas toujours possible dans le cas de dimension infinie.

Observables

1. On considère l'opérateur $\widehat{A}$ hermitien. On a les propriétés suivantes :
   – les valeurs propres de $\widehat{A}$ sont réelles ;
   – deux vecteurs propres de $\widehat{A}$ relatifs à des valeurs propres différentes sont orthogonaux.
2. Définition d'une observable :
   – Si la dimension de l'espace vectoriel ε est finie, on sait que tout opérateur hermitien est diagonalisable par une matrice unitaire. Autrement dit, il existe une base de ε constituée par les vecteurs propres de $\widehat{A}$, linéairement indépendants.
   – Si ε est de dimension infinie, il n'est plus nécessairement possible de former une base de ε avec des vecteurs propres de $\widehat{A}$. C'est pourquoi on est amené à définir la notion d'*observable*.

   On peut toujours construire un système orthonormé de vecteurs propres de $\widehat{A}$ hermitien (cas d'un spectre discret) :

$$\left\{|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle\right\} : \; n = 1, \ldots \infty \quad ; \quad \alpha = 1, \ldots g_n$$

   Par définition, $\widehat{A}$ est une observable si ce système orthonormé forme une base dans ε, ce qui s'exprime par la *relation de fermeture* :

$$\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{g_n} |\varphi_n^{(\alpha)}\rangle\langle\varphi_n^{(\alpha)}| = \hat{1}$$

   ou encore,

$$\text{soit } \widehat{P}_n = \sum_{\alpha=1}^{g_n} |\varphi_n^{(\alpha)}\rangle\langle\varphi_n^{(\alpha)}| \equiv \text{projecteur sur } \varepsilon_n \to \sum_{n=1}^{\infty}\widehat{P}_n = \hat{1}$$

Ensembles d'observables qui commutent

1. Théorème fondamental :
   - Si $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ commutent et si $|\varphi\rangle$ est un vecteur propre de $\widehat{A}$, alors $\widehat{B}|\varphi\rangle$ est aussi vecteur propre de $\widehat{A}$ avec la même valeur propre.
   - Si les observables $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ commutent et si $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont deux vecteurs propres de $\widehat{A}$ de valeurs propres différentes, alors l'élément de matrice $\langle\varphi_1|\widehat{B}|\varphi_2\rangle$ est nul.
   - Si deux observables $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ commutent, on peut construire une base orthonormée de l'espace des états constituée par des vecteurs propres communs à $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$.

$$\text{Notations : } \widehat{A}|\varphi_{n,m}\rangle = a_n|\varphi_{n,m}\rangle$$

$$\widehat{B}|\varphi_{n,m}\rangle = b_m|\varphi_{n,m}\rangle$$

$$\text{Exemple : } \widehat{L}_z|\ell, m\rangle = m\hbar|\ell, m\rangle$$
$$\widehat{L}^2|\ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2|\ell, m\rangle$$

2. Ensembles complets d'observables qui commutent (ECOC) :
   Un ensemble d'observables $A, B, C, \ldots$ est appelé ensemble complet d'observables qui commutent s'il existe une base orthonormée de vecteurs propres communs, et si cette base est unique (aux facteurs de phase près),
   - les observables commutent deux à deux ;
   - la donnée des valeurs propres de tous les opérateurs $\widehat{A}, \widehat{B}, \widehat{C}, \ldots$ suffit à déterminer un vecteur propre commun unique (à un facteur multiplicatif près).

III.13.6 Représentation dans l'espace des états

Définition d'une représentation dans ε_H

Choisir une représentation, c'est choisir une base orthonormée, discrète ou continue, dans l'espace des états ε_H. Les vecteurs et les opérateurs sont alors représentés par des nombres (composants et éléments de matrice).

Relations caractéristiques d'une base orthonormée

Base discrète $\{\lvert\varphi_n\rangle\}$	Base continue $\{\varphi_\alpha\rangle\}$
n indice discret	α indice continu
Relation d'orthonormalisation	
$\langle\varphi_n\lvert\varphi_{n'}\rangle = \delta_{nn'}$	$\langle\varphi_\alpha\lvert\varphi_{\alpha'}\rangle = \delta(\alpha-\alpha')$
Relation de fermeture	
$\sum_n \lvert\varphi_n\rangle\langle\varphi_n\rvert = \hat{1}$	$\int d\alpha\lvert\varphi_\alpha\rangle\langle\varphi_\alpha\rvert = \hat{1}$
et	
$\lvert\Psi\rangle = \hat{1}\lvert\Psi\rangle$	$\lvert\Psi\rangle = \hat{1}\lvert\Psi\rangle$
$\lvert\Psi\rangle = \sum_n \lvert\varphi_n\rangle\langle\varphi_n\lvert\Psi\rangle$	$\lvert\Psi\rangle = \int d\alpha\lvert\varphi_\alpha\rangle\langle\varphi_\alpha\lvert\Psi\rangle$
$\lvert\Psi\rangle = \sum_n c_n\lvert\varphi_n\rangle$	$\lvert\Psi\rangle = \int d\alpha\, c(\alpha)\lvert\varphi_\alpha\rangle$
$\hat{1}$ projecteur sur ε	

Représentation des kets et des bras (cas discret)

1. Dans une base orthonormée, le ket $|\Psi\rangle$ quelconque est représenté par un vecteur colonne à une infinité dénombrable de composantes

$$|\Psi\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} \langle\varphi_1|\Psi\rangle \\ \langle\varphi_2|\Psi\rangle \\ \vdots \\ \langle\varphi_n|\Psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$$

2. Dans cette même base, le bra $\langle\phi|$ quelconque est représenté par un vecteur ligne :

$$\langle\Phi| \rightarrow (\langle\Phi|\varphi_1\rangle \ldots \langle\Phi|\varphi_n\rangle \ldots)$$

3. Les opérations définies sur les kets et les bras se ramènent alors aux règles du calcul matriciel (exemple : $|\Psi\rangle = (\langle\Psi|)^*$)

Représentation des opérateurs

Un opérateur $\widehat{A}$ est représenté dans la base $|\varphi_n\rangle$ par une matrice dont les éléments sont

$$A_{n,n'} = \langle\varphi_n|\widehat{A}|\varphi_{n'}\rangle$$

On retrouve dès lors les propriétés bien connues du calcul matriciel :

– $(\widehat{A}\widehat{B})_{nn'} = \sum_k A_{nk}B_{kn'}$
– $(\widehat{A}|\Psi\rangle)_n = \sum_{n'} A_{nn'}c_{n'} = \sum_{n'}\langle\varphi_n|\widehat{A}|\varphi_{n'}\rangle\langle\varphi_{n'}|\Psi\rangle$
– $(\widehat{A}^{+})_{nn'} = (\widehat{A}^{*})_{n'n} = \widehat{A}_{n'n}$

Changement de représentation

Le passage d'une ancienne base $\{|\varphi_n\rangle\}$ à une nouvelle base $\{|\varphi'_k\rangle\}$ est réalisé à l'aide de la matrice unitaire d'éléments

$$S_{kn} = \langle\varphi'_k|\varphi_n\rangle$$

Exemples :

1.

$$\begin{aligned}\langle\varphi'_k|\Psi\rangle &= \langle\varphi'_k|\hat{1}|\Psi\rangle \\ &= \sum_n \langle\varphi'_k|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\Psi\rangle \\ &= \sum_n S_{kn}\langle\varphi_n|\Psi\rangle\end{aligned}$$

2. $\langle\varphi'_k|\widehat{A}|\varphi'_\ell\rangle = \sum_{n,n'} S_{kn}A_{nn'}S^{*}_{n'\ell}$

Les représentations des coordonnées $\{|\vec{r}\rangle\}$ et des impulsions $\{|\vec{p}\rangle\}$

On définit la base des ondes planes et des fonctions delta

– ondes planes : $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{r}}$
– fonctions delta : $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$

A ces fonctions, on associe un ket de l'espace des états :

$$\begin{aligned}|\vec{r}_0\rangle &\to \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \\ |\vec{p}_0\rangle &\to \varphi_{\vec{p}_0}(\vec{r})\end{aligned}$$

Les ensembles continus $\{|\vec{r}_0\rangle\}$ et $\{|\vec{p}_0\rangle\}$ forment alors des bases dans l'espace des états. Le choix de la base $\{|\vec{r}_0\rangle\}$ correspond à la représentation des coordonnées, tandis que celui de la base $\{|\vec{p}_0\rangle\}$ correspond à la représentation des impulsions.

1. Relations d'orthonormalisation :

$$\begin{aligned}\langle\vec{r}_0|\vec{r'}_0\rangle &= \int d\vec{r}\;\delta(\vec{r} - \vec{r}_0).\delta(\vec{r} - \vec{r'}_0) = \delta(\vec{r}_0 - \vec{r'}_0) \\ \langle\vec{p}_0|\vec{p'}_0\rangle &= \int d\vec{r}\;\varphi^{*}_{\vec{p}_0}(\vec{r}).\varphi_{\vec{p'}_0}(\vec{r}) = \delta(\vec{p}_0 - \vec{p'}_0)\end{aligned}$$

2. Relations de fermeture :

$$\int d\vec{r}_0 |\vec{r}_0\rangle\langle\vec{r}_0| = \hat{1}$$
$$\int d\vec{p}_0 |\vec{p}_0\rangle\langle\vec{p}_0| = \hat{1}$$

L'intérêt de ces représentations va apparaître maintenant.
Au début de l'exposé, nous avons associé à toute fonction d'onde un vecteur d'état, et ce, de manière biunivoque :

$$|\Psi\rangle \leftrightarrow \quad \Psi(\vec{r})$$

Nous allons voir quelle est la traduction mathématique de cette correspondance dans le formalisme général.
On a

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \hat{1}|\Psi\rangle \\ &= \int d\vec{r}_0 |\vec{r}_0\rangle\langle\vec{r}_0|\Psi\rangle \end{aligned}$$

or

$$\langle\vec{r}_0|\Psi\rangle = \int d\vec{r}\ \delta(\vec{r}-\vec{r}_0)\Psi(r) = \Psi(\vec{r}_0)$$

donc

$$|\Psi\rangle = \int d\vec{r}\ \Psi(\vec{r})|\vec{r}\rangle$$

et

$$\langle\vec{r}|\Psi\rangle = \Psi(\vec{r}) = \text{fonction d'onde dans l'espace des coordonnées}$$
$$\langle\vec{p}|\Psi\rangle = \Psi(\vec{p}) = \text{fonction d'onde dans l'espace des impulsions}$$

Conséquence :

$$\Psi(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\Psi\rangle = \int d\vec{p}\langle\vec{r}|\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|\Psi\rangle = \int d\vec{p}\langle\vec{r}|\vec{p}\rangle\Psi(\vec{p})$$

c.-à-d.

$$\langle\vec{r}|\vec{p}\rangle = \varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{r}}$$

Les opérateurs de $\widehat{R}$ et $\widehat{P}$
Définition : $\widehat{R}$ et $\widehat{P}$ sont des opérateurs vectoriels dont les composantes dont définies par

$$\langle\vec{r}|\widehat{X}_i|\Psi\rangle = x_i\langle\vec{r}|\Psi\rangle \quad , \quad \forall i = 1,2,3$$
$$\langle\vec{p}|\widehat{P}_i|\Psi\rangle = p_i\langle\vec{p}|\Psi\rangle \quad , \quad \forall i = 1,2,3$$

avec

$$x_i = x, y, z$$
$$p_i = p_x, p_y, p_z$$

Action de $\widehat{P}$ en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$
On a

$$\begin{aligned}
\langle\vec{r}|\widehat{P}_i|\Psi\rangle &= \int d\vec{p}\langle\vec{r}|\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|\widehat{P}_i|\Psi\rangle \\
&= (2\pi\hbar)^{-3/2}\int d\vec{p}\, e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{r}}(p_i\Psi(\vec{p})) \\
&= \text{transformation de Fourier de } (p_i\Psi(\vec{p})) \\
&= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_i}\Psi(\vec{r}) \equiv \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_i}\langle\vec{r}|\Psi\rangle
\end{aligned}$$

Dans la représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$, l'opérateur $\widehat{P}$ coïncide avec $\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$.
Suggestion : Calculer l'action de $\widehat{R}$ en représentation $\{|\vec{p}\rangle\}$.
Commutateurs fondamentaux
Exemple :

$$\begin{aligned}
\langle\vec{r}|[\widehat{X}_i,\widehat{P}_j]|\Psi\rangle &= \langle\vec{r}|\widehat{X}_i\widehat{P}_j|\Psi\rangle - \langle\vec{r}|\widehat{P}_j\widehat{X}_i|\Psi\rangle \\
&= x_i\langle\vec{r}|\widehat{P}_j|\Psi\rangle - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_j}\langle\vec{r}|\widehat{X}_i|\Psi\rangle \\
&= x_i\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_j}\Psi(\vec{r}) - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_j}(x_i\Psi(\vec{r})) \\
&\frac{\hbar}{i}\left(x_i\frac{\partial}{\partial x_j} - \delta_{ij} - x_i\frac{\partial}{\partial x_j}\right)\Psi(\vec{r}) \\
&= i\hbar\,\delta_{ij}\langle\vec{r}|\Psi\rangle
\end{aligned}$$

donc,

$$[\widehat{X}_i,\widehat{P}_j] = i\hbar\,\delta_{ij}\hat{1}$$

Vecteurs propres de $\widehat{R}$ et $\widehat{P}$

$$\begin{aligned}\widehat{X}_i|\vec{r}\rangle &= x_i|\vec{r}\rangle \ ; \ \widehat{R} \text{ et } \widehat{P} \text{ sont des observables} \\ \widehat{P}_i|\vec{p}\rangle &= p_i|\vec{p}\rangle\end{aligned}$$

Opérateurs $\widehat{R}$ et fonctions de $\widehat{R}$
On a

$$\begin{aligned}\langle\vec{r}|\widehat{R}|\vec{r}\prime\rangle &= \vec{r}\delta(\vec{r}-\vec{r}\prime) \\ \langle\vec{r}|F(\widehat{R})|\vec{r}\prime\rangle &= F(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}\prime)\end{aligned}$$

car si

$$\widehat{A}|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle$$

alors

$$F(\widehat{A})|\varphi_n\rangle = F(a_n)|\varphi_n\rangle$$

et l'équation de Schrödinger dépendant du temps

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = \widehat{H}|\Psi(t)\rangle \quad \text{avec} \quad \widehat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\widehat{R})$$

s'écrit, dans la représentation : $\{|\vec{r}\rangle\}$:

$$\begin{aligned}\langle\vec{r}|i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle &= \langle\vec{r}|\widehat{H}|\Psi(t)\rangle \\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) &= \frac{1}{2m}\langle\vec{r}|\hat{p}^2|\Psi(t)\rangle + \langle\vec{r}|V(\widehat{R})|\Psi(t)\rangle \\ &= \left\{\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right)\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right) + V(\vec{r})\right\}\Psi(\vec{r},t) \\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r},t)\end{aligned}$$

Opérateur $\widehat{P}$ et fonctions de $\widehat{P}$
On a

$$\begin{aligned}\langle\vec{p}|\widehat{P}|\vec{p}\prime\rangle &= \vec{p}\,\delta(\vec{p}-\vec{p}\prime) \\ \langle\vec{p}|G(\widehat{P})|\vec{p}\prime\rangle &= G(\vec{p})\delta(\vec{p}-\vec{p}\prime)\end{aligned}$$

et l'équation de Schrödinger s'écrit dans la représentation $\{|\vec{p}\rangle\}$

$$\langle\vec{p}|i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = \langle\vec{p}|\widehat{H}|\Psi(t)\rangle$$

c.-à-d.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{p},t) = \frac{p^2}{2m}\Psi(\vec{p},t) + \langle\vec{p}|V(\widehat{R})|\Psi(t)\rangle$$

or

$$\langle\vec{p}|V(\widehat{R})|\Psi(t)\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int d\vec{p'}\tilde{V}(\vec{p'}-\vec{p})\Psi(\vec{p'},t)$$

avec

$$\tilde{V}(\vec{p'}-\vec{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int d\vec{r}e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p'}-\vec{p})\vec{r}}V(\vec{r})$$

Finalement, l'équation de Schrödinger devient

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{p},t) = \left\{\frac{p^2}{2m}\delta(\vec{p'}-\vec{p}) + (2\pi\hbar)^{-3/2}\int d\vec{p'}\tilde{V}(\vec{p'}-\vec{p})\right\}\Psi(\vec{p'},t)}$$

Exercice : Appliquez ces résultats à l'oscillateur harmonique à trois dimensions.

III.13.7 Notes supplémentaires sur la notion d'observable

Définition d'une observable
Soit $\widehat{A}$ hermitien dont le spectre de valeurs propres est discret :

$$\{a_n : \ n = 1, 2, \ldots, \infty\}$$

et g_n la multiplicité de a_n.
On note par $\{|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle : \ \alpha = 1, \ldots g_n\}$, les g_n vecteurs propres linéairement indépendants choisis dans le sous-espace propre ε_n de a_n

$$\widehat{A}|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle = a_n|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle, \ \forall i$$

On sait que $\langle\varphi_n^{(\alpha)}|\varphi_m^{(\alpha')}\rangle = 0$ pour $n \neq m$.
Dans chaque sous-espace ε_n, on choisit les vecteurs propres orthonormés

$$\langle\varphi_n^{(\alpha)}|\varphi_m^{(\alpha')}\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$$

Au total, on obtient un système orthonormé de vecteurs propres de $\widehat{A}$:

$$\langle\varphi_n^{(\alpha)}|\varphi_m^{(\alpha')}\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{nm}$$

Par définition, $\widehat{A}$ est une observable si $\forall|\Psi\rangle \in \varepsilon$.

on a alors :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{g_n} c_n^{\alpha}|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle$$

ou encore :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n}^{\infty}\sum_{\alpha}^{g_n} \langle\varphi_n^{(\alpha)}|\Psi\rangle|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle$$

dont résulte la relation de fermeture

$$\boxed{\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{g_n} |\varphi_n^{(\alpha)}\rangle\langle\varphi_n^{(\alpha)}| = \hat{1}}$$

Théorème fondamental
Si deux observables $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ commutent, on peut construire une base orthonormée de l'espace constituée par des vecteurs propres communs à $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$.

1. $\widehat{A}$ étant une observable, il existe un système ON de vecteurs propres de $\widehat{A}$ qui constitue une base ε :

$$|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle \ ; \ n = 1, 2, \dots, \infty \qquad \alpha = 1, 2, \dots, g_n$$

2. Dans cette base, l'opérateur $\widehat{B}$ est représenté par la matrice d'éléments :

$$\langle\varphi_n^{(\alpha)}|\widehat{B}|\varphi_m^{(\alpha')}\rangle$$

Or, $[\widehat{A}, \widehat{B}] = 0 \qquad \langle\varphi_n^{(\alpha)}|B|\varphi_m^{(\alpha')}\rangle = 0$ pour $m \neq n$.
La forme de la matrice $\widehat{B}$ est alors la suivante :

$$\begin{pmatrix} & \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \varepsilon_4 & \dots \\ \varepsilon_1 & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon_2 & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon_3 & 0 & 0 & & 0 & 0 \\ \varepsilon_4 & 0 & 0 & 0 & & 0 \\ \vdots & & & & & \end{pmatrix}$$

où les sous-matrices (espaces blancs) sont de dimension $g_n \times g_n$

- On considère un sous-espace ε_n :
  Soit $g_n = 1$ (a_n simple)
  $\Rightarrow |\varphi_n\rangle$ est vecteur propre de $\widehat{A}$ et de $\widehat{B}$
- Soit $g_n > 1$ (a_n dégénéré)

Dans le sous-espace ε_n, $\widehat{A}$ est représenté par la matrice

$$a_n(\hat{1})_{g_n \times g_n}$$

et ce, quelle que soit la base choisie, $\widehat{B}$ y est représenté par la matrice hermitienne d'éléments

$$\beta^{(n)}_{\alpha\alpha'} = \langle\varphi_n^{(\alpha)}|\widehat{B}|\varphi_n^{(\alpha')}\rangle$$

Cette matrice étant hermitienne, elle est diagonalisable.
Il existe donc une base de ε_n constituée de vecteurs propres de $\widehat{B}$, notés

$$|b_n^{(\alpha)}\rangle$$

où $\widehat{B}$ est représenté par une matrice diagonale, d'éléments

$$\langle b_n^{(\alpha)}|\widehat{B}|b_n^{(\alpha')}\rangle = \beta^{(n)}_{\alpha}.\delta_{\alpha\alpha'}$$

Vu la relation, on est assuré que les $|\varphi_n^{(\alpha)}\rangle$ sont aussi vecteurs propres de $\widehat{A}$. On diagonalise ainsi chaque sous-matrice pour $n = 1, 2, \ldots$.

Définition d'un ECOC = Ensemble complet d'observables compatibles
Soit une observable $\widehat{A}$ et une base de ε de vecteurs propres de $\widehat{A}$.

1. **Si aucune valeur propre de $\widehat{A}$ n'est dégénérée** ($g_n = 1, \forall n$)
   $\rightarrow$ à chaque valeur propre correspond un seul vecteur propre ;
   $\rightarrow$ la donnée des valeurs propres $\{a_n\}$ détermine de manière unique les vecteurs propres de $\widehat{A}$;
   $\rightarrow$ $\widehat{A}$ forme à elle seule un ECOC et on écrit

$$\widehat{A}|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle$$

2. **S'il existe une valeur propre dégénérée** ($g_n > 1$ **pour au moins un** n)
   - la donnée de la valeur propre a_n dégénérée ne suffit plus à caractériser un vecteur propre de a_n de manière unique ;
   - la base de vecteurs propres de $\widehat{A}$ n'est plus unique.
     On prend alors une autre observable $\widehat{B}$ telle que $[\widehat{A}, \widehat{B}] = 0$.
     Vu le théorème fondamental, on peut construire une base de vecteurs propres communs à $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$. Dès lors, si à tout couple de valeurs propres (a_n, b_m) correspond un seul vecteur de base, alors $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ forment un ECOC (sinon, il faut rajouter une autre observable, ...) ;

–

$$\widehat{A}|\varphi_{n,m}\rangle = a_n|\varphi_{n,m}\rangle$$
$$\widehat{B}|\varphi_{n,m}\rangle = b_m|\varphi_{n,m}\rangle$$

– les sous-espaces propres de $\widehat{A}$ sont distingués par les valeurs propres a_n ;

– dans un sous-espace donné, les vecteurs propres sont caractérisés par b_m.

Exercice : Appliquez ces considérations au rotateur rigide, $\widehat{H} = \frac{\hbar^2}{2I}\widehat{L}^2$, et les composantes $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$.

III.14 *Exercices de compréhension*

III.14.1 Exercice 1

Une particule libre se déplace suivant $0x$.
Ecrire l'opérateur position dans le schéma de Heisenberg.
En développant selon les puissances de t, montrez que le mouvement correspond bien à une translation uniforme.

On a

$$\hat{x}_H(t) = e^{+\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t}\hat{x}\; e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t}$$

où

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$$

d'où

$$\begin{aligned}
\hat{x}_H(t) &= e^{+\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t}\hat{x}(0)e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t} \\
&= \hat{x}(0) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)[\widehat{H},\hat{x}]t + \frac{1}{2}\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2[\widehat{H},[\widehat{H},\hat{x}]]t^2 + \cdots \\
&= \hat{x}(0) + \frac{i}{\hbar}\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m},\hat{x}\right]t + \frac{1}{2}\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m},\left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m},\hat{x}\right]\right]t^2 \\
\hat{x}_H(t) &= \hat{x}(0) + \frac{\hat{p}_x}{m}t
\end{aligned}$$

Cette solution est en accord avec les équations de mouvement :

$$\widehat{\dot{x}}(t) = \frac{i}{\hbar}[\widehat{H},\hat{x}] = \frac{\hat{p}_x}{m}$$
$$\widehat{\dot{p}}_x = 0$$

III.14.2 Exercice 2

Oscillateur à une dimension dans le schéma de Heisenberg :
Déterminez $\hat{x}(t)$ et $\hat{p}_x(t)$ à partir du hamiltonien de l'oscillateur harmonique à une dimension :

$$H = \frac{(\hat{p}_x)^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x})^2$$

Suggestions :
On part de l'expression

$$\begin{aligned}\hat{x}(t) &= e^{\frac{i}{\hbar}Ht}\hat{x}(0)e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \\ &= \hat{x}(0) + \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}, \hat{x}(0)]t + \frac{1}{2!}\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 [H, [\widehat{H}, \hat{x}(0)]]t^2 + \cdots\end{aligned}$$

En effectuant les commutateurs, on a :

$$\begin{aligned}\hat{x}(t) &= \left\{1 - \frac{1}{2}\omega^2 t^2 + \cdots\right\}\hat{x}(0) + \left\{\omega t - \frac{1}{3!}\omega^3 t^3 + \cdots\right\}\frac{\hat{p}_x(0)}{m} \\ \hat{x}(t) &= \hat{x}(0)\cos\omega t + \frac{\hat{p}_x(0)}{m}\sin\omega t\end{aligned}$$

Montrez qu'on obtient de la même manière :

$$\hat{p}_x(t) = \omega\hat{p}_x(0)\cos\omega t - m\omega\hat{x}(0)\sin\omega t$$

Dans le langage des opérateurs de création et de destruction $\hat{a}_x^+$ et a_x on a alors :

$$\widehat{H} = \left(\hat{a}_x^+\hat{a}_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

et

$$\begin{aligned}\hat{x}(t) &= e^{i\omega\hat{a}_x^+\hat{a}_x}\frac{x_0}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x^+\hat{a}_x)e^{-i\omega\hat{a}_x^+\hat{a}_x} \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x^+\hat{a}_x) + i\omega t\frac{x_0}{\sqrt{2}}[\hat{a}_x^+\hat{a}_x+, (\hat{a}_x^+\hat{a}_x)] + \cdots \\ \hat{x}(t) &= \frac{x_0}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x^+e^{i\omega t} + \hat{a}_x e^{-i\omega t})\end{aligned}$$

Que vaut $\hat{p}_x(t)$ dans ces notations ?
Les mêmes résultats peuvent être obtenus en résolvant les équations de mouvement :

$$\begin{aligned}\widehat{\dot{x}}(t) &= \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}, \hat{x}] = \frac{\hat{p}_x(t)}{m} \\ \widehat{\dot{p}_x}(t) &= \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}, \hat{p}_x] = -m\omega^2\hat{x}(t)\end{aligned}$$

Ces deux équations couplées conduisent à :

$$\widehat{\ddot{x}}(t) + \omega^2 \hat{x}(t) = 0$$

dont la solution générale

$$\hat{x}(t) = \widehat{A}(0) \cos \omega t + \widehat{B}(0) \sin \omega t$$

devient :

$$\hat{x}(t) = \hat{x}(0) \cos \omega t + \frac{\hat{p}_x(0)}{m} \sin \omega t$$

en tenant compte des conditions aux limites (en $t = 0$).
Remarquons que ces équations couplées deviennent des équations non couplées en introduisant les opérateurs de création et de destruction :

$$\widehat{\dot{a}}_x(t) = -i\omega \hat{a}_x(t)$$
$$\widehat{\dot{a}_x^+}(t) = i\omega \hat{a}_x^+$$

dont les solutions

$$\hat{a}_x(t) = \hat{a}_x(0) e^{-i\omega t}$$
$$a_x^+(t) = \hat{a}_x^+(0) e^{i\omega t}$$

sont immédiates et conduisent aux résultats $\hat{x}(t)$ et $\hat{p}_x(t)$ en tenant compte de[85]

$$\hat{a}_x(t) = \hat{x}(t) + i\frac{\hat{p}_x(t)}{m}$$

et

$$\hat{a}_x^+(t) = \hat{x}(t) - i\frac{\hat{p}_x(t)}{m}$$

Nous constatons donc l'intérêt d'introduire ces opérateurs pour faciliter la solution du problème posé. En fait, introduire ces opérateurs revient à effectuer une transformation unitaire (changement d'axes, c.-à-d changement de représentations).

[85] Voir chapitre II.

III.14.3 Exercice 3

Montrez que les valeurs moyennes $\langle x\rangle$ et $\langle p_x\rangle$ de la position et de l'impulsion de l'oscillateur harmonique exécutent des oscillations sinusoïdales de fréquence ω autour de l'origine.
Suggestion : Utilisez le théorème d'Ehrenfest.
Réponse :

$$\langle\hat{x}\rangle = \langle\hat{x}(0)\rangle\cos\omega t + \frac{\langle p(0)\rangle}{m\omega}\sin\omega t$$
$$\langle p_x\rangle = \langle p(0)\rangle\omega\cos\omega t - \omega m\langle x(0)\rangle\sin\omega t$$

III.14.4 Exercice 4

Dans la représentation $\vec{r}$, les opérateurs associés aux composantes du moment cinétique $\vec{L} = \vec{r}\wedge\vec{p}$ sont donnés par :

$$\widehat{L}_x = \hat{y}\,\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$$
$$\widehat{L}_y = \hat{z}\,\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z$$
$$\widehat{L}_z = \hat{x}\,\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$$

On peut facilement vérifier les commutateurs

$$[\widehat{L}_x,\widehat{L}_y] = i\hbar\widehat{L}_z$$
$$[\widehat{L}_y,\widehat{L}_z] = i\hbar\widehat{L}_x$$
$$[\widehat{L}_z,\widehat{L}_x] = i\hbar\widehat{L}_y$$

et

$$[\widehat{L}^2,\widehat{L}_x] = [\widehat{L}^2,\widehat{L}_y] = [\widehat{L}^2,\widehat{L}_z] = 0$$

Montrez que, pour un électron qui se trouve dans un état caractérisé par $\ell = 2;\ m = 2$; on a la relation d'incertitude

$$\Delta L_x.\Delta L_y \geq \hbar$$

Dans le cas des systèmes quantiques à symétrie sphérique (mouvement d'une particule dans un champ de force centrale), il est avantageux de travailler en coordonnées polaires : r,θ,φ.

Montrez que dans ces coordonnées, les opérateurs associés au moment cinétique s'écrivent[86] :

$$\widehat{L}_x = i\hbar \left\{ \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right\}$$
$$\widehat{L}_y = i\hbar \left\{ -\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right\}$$
$$\widehat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

et

$$\widehat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}$$

III.14.5 Exercice 5

En se servant du principe d'incertitude, évaluez l'imprécision sur la position d'un électron libre dont l'énergie vaut $E = (1,00 \pm 0,01)$ eV.

$$E = \frac{p^2}{2m}$$
$$\Delta E = \frac{2p}{2m} \Delta p$$
$$\Delta x . \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$
$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \frac{\sqrt{2mE}}{m\Delta E} = 195 \mathring{A}$$
$$\Delta p = \frac{m\Delta E}{\sqrt{2mE}}$$

III.14.6 Exercice 6

Estimez l'énergie de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique au moyen de la relation d'incertitude de Heisenberg.
Réponse : $E = \frac{\hbar\omega}{2}$

III.14.7 Exercice 7

Une particule de masse m est décrite par le Hamiltonien

$$\widehat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \widehat{V}(x, y, z)$$

[86] Par exemple :

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial\theta} \frac{\partial\theta}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial\varphi} \frac{\partial\varphi}{\partial z}$$

Lors de l'étude des transitions entre états stationnaires $|\varphi_{n'}\rangle$ et $|\varphi_n\rangle$ de $\widehat{H}_0$, (avec $\hbar\omega_{n'n} = E_{n'} - E_n$), on mesure la quantité

$$f_{n'n} = \frac{2m\omega_{n'n}}{\hbar}|\langle\varphi_{n'}|x|\varphi_n\rangle|^2$$

c.-à-d. la "force d'oscillateur" associée à la transition entre l'état initial $|\varphi_n\rangle$ et l'état final $|\varphi_{n'}\rangle$.

1. En considérant le commutateur $[\hat{x}, [\hat{x}, \widehat{H}_0]]$, montrez que $\sum_{n'} f_{n'n} = 1$, cette relation porte de nom de "règle de somme de Thomas-Reich-Kuhn".
2. Vérifiez cette règle de somme dans le cas de l'oscillateur harmonique à une dimension.

III.14.8 Exercice 8

Une particule est décrite par le Hamiltonien suivant :

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} + \widehat{V}(x, y, z)$$

Démontrez et interprétez la relation suivante :

$$\langle n|\hat{x}\ \hat{p}_y|n'\rangle = \frac{1}{2}\langle n|\widehat{L}_z|n'\rangle + \frac{i}{2}m\ \omega_{nn'}\langle n|\hat{x}\hat{y}|n'\rangle$$

avec

$$\widehat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$$

et

$$\omega_{nn'} = \frac{1}{h}(E_n - E_{n'})$$

III.14.9 Exercice 9

Calculez les commutateurs

$$[\hat{x} + i\hat{y}, \widehat{L}_z]; [\hat{x} - i\hat{y}, \widehat{L}_z]; [\hat{z}, \widehat{L}_z]$$

et déduisez-en les règles de sélection dans l'approximation dipolaire électrique en évaluant les éléments de matrices :

$$\langle\ell', m'|\hat{x} + i\hat{y}|\ell, m\rangle\ ;\ \langle\ell', m'|\hat{x} - i\hat{y}|\ell, m\rangle\ ;\ \langle\ell', m'|\hat{z}|\ell, m\rangle$$

III.14.10 Exercice 10

On considère un système physique dont l'espace à trois dimensions est rapporté à la base orthonormée $\{|\varphi_i\rangle\}$. Dans cette base, on définit les opérateurs

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + a\widehat{A}$$

avec

$$\widehat{H}_0 = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \; ; \; \widehat{A} = a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

où ω_0 et a sont des constantes réelles positives. A l'instant $t = 0$, le système physique est décrit par le vecteur d'état :

$$|\Psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\varphi_1\rangle + \frac{1}{2}|\varphi_2\rangle - \frac{i}{2}|\varphi_3\rangle$$

1. On mesure à l'instant initial l'énergie du système, quelles valeurs peut-on trouver et avec quelles probabilités ?
2. Calculez dans l'état $|\Psi(0)\rangle$, l'énergie moyenne $\langle\widehat{H}_0\rangle$ et l'écart quadratique moyen ΔH_0.
3. Peut-on trouver un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC) associé aux observables $\widehat{H}_0$ et/ou $\widehat{A}$? Déterminez le schéma des niveaux d'énergie et vecteurs d'état associés respectivement à $\widehat{H}_0$ et $\widehat{H}$.

Chapitre IV

Chapitre IV

Les moments angulaires en théorie quantique

IV.1 *Introduction*

Tout comme l'oscillateur harmonique, la notion de moment angulaire est d'une importance capitale en théorie quantique et possède des applications nombreuses dans tous les domaines de la physique : physique atomique et moléculaire, physique nucléaire et subnucléaire, physique de l'état condensé, etc. Ainsi, il joue un rôle essentiel dans l'étude du *mouvement d'une particule dans un potentiel à symétrie sphérique*, comme nous allons le voir dans le chapitre V. Il est également à la base du *groupe de rotation* qui satisfait à l'algèbre des opérateurs de moment angulaire. De ce fait, il permet non seulement de construire la fonction d'onde d'un système quantique de symétrie donnée, mais aussi de prédire si une transition optique est permise et d'en déterminer son intensité[1].
Enfin, nous verrons au paragraphe IV.4 que la méthode algébrique appliquée à l'étude du moment cinétique nous permettra d'introduire tout naturellement la notion de moment cinétique intrinsèque d'une particule, le *spin*, qui n'a pas d'équivalent classique.

IV.2 *Propriétés cinématiques des opérateurs de moment cinétique orbital*

En mécanique classique, le vecteur de moment cinétique orbital est défini par[2]

$$\vec{L} = \vec{r} \Lambda \vec{p} \tag{IV.1}$$

[1]Par exemple, lors de l'étude des transitions optiques entre états d'impureté (en état solide), états moléculaires (chimie quantique), en physique nucléaire, etc.

[2]Quoique $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ se comporte comme un vecteur ordinaire (vecteur polaire) pour l'opération "addition" c'est en réalité un pseudo-vecteur (vecteur axial). En effet, sous l'opération d'inversion des coordonnées par rapport à l'origine, les vecteurs position $\vec{r}$ et impulsion $\vec{p}$ subissent une inversion mais $\vec{L}$ reste inchangé.

dont les composantes sont

$$L_x = y\ p_z - z\ p_y \tag{IV.2-a}$$
$$L_y = z\ p_x - x\ p_z \tag{IV.2-b}$$
$$L_z = x\ p_y - y\ p_x \tag{IV.2-c}$$

Nous examinerons d'abord les propriétés cinématiques remarquables dont celui-ci jouit en mécanique quantique. Les trois opérateurs représentant les composantes du moment cinétique d'une particule s'obtiennent aisément en remplaçant dans les expressions classiques (IV.2) les coordonnées x, y, z et les composantes p_x, p_y, p_z de l'impulsion par les opérateurs correspondants. Dans la représentation des coordonnées, on a donc :

$$\widehat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{IV.3-a}$$
$$\widehat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{IV.3-b}$$

et

$$\widehat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\left((x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{IV.3-c}$$

Nous sommes ainsi assurés que les valeurs moyennes de ces opérateurs satisfont au théorème d'Ehrenfest et se confondent pratiquement avec les valeurs classiques lorsque l'indétermination quantique de Heisenberg sera négligeable. A partir de là, nous pourrons construire l'opérateur

$$\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2 \tag{IV.4}$$

représentant le carré du moment cinétique. Or, comme les opérateurs $\hat{x},\ \hat{y},\ \hat{z},\ \hat{p}_x,\ \hat{p}_y,\ \hat{p}_z$ satisfont aux relations de commutation

$$i[\hat{p}_x, \hat{x}] = i[\hat{p}_y, \hat{y}] = i[\hat{p}_z, \hat{z}] = \hbar$$

il n'est pas surprenant que les opérateurs $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$ ne commutent pas.
En effet, il en résulte immédiatement que[3]

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar\widehat{L}_z \tag{IV.5-a}$$
$$[\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar\widehat{L}_x \tag{IV.5-b}$$
$$[\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar\widehat{L}_y \tag{IV.5-c}$$

[3]En effet, on a par exemple :

$$\begin{aligned}[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] &= [(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y), (\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z)] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\ &= \hat{y}\hat{p}_x[\hat{p}_z, \hat{z}] + \hat{p}_y\hat{x}[\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar[\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x] = i\hbar\widehat{L}_z\end{aligned}$$

Enfin, on pourra facilement démontrer que les relations (IV.5) conduisent aux commutateurs suivants :

$$[L^2, \widehat{L}_x] = [\widehat{L}^2, \widehat{L}_y] = [\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] = 0 \tag{IV.6}$$

et

$$[L^2, \widehat{L}_x^2] = [\widehat{L}^2, \widehat{L}_y^2] = [\widehat{L}^2, \widehat{L}_z^2] = 0 \tag{IV.7}$$

Ainsi, vu les conclusions du paragraphe III.4, les trois composantes du moment cinétique ne sont pas simultanément observables, mais on peut, par contre, mesurer l'une d'elles, $\widehat{L}_z$ par exemple, en même temps que $\widehat{L}^2$. Passons maintenant des coordonnées rectangulaires x, y, z aux coordonnées sphériques r, θ, φ (voir figure IV.1).

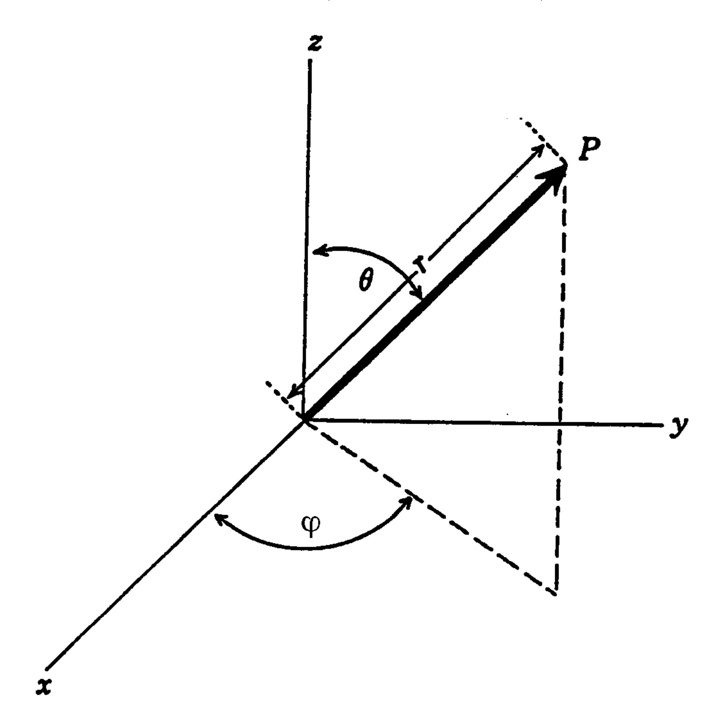


Figure IV.1 : *Système de coordonnées sphériques.*

On a :

$$x = r \sin\theta \cos\varphi \tag{IV.8}$$
$$y = r \sin\theta \sin\varphi \tag{IV.9}$$
$$z = r \cos\theta \tag{IV.10}$$

et

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \qquad 0 \le r < \infty, \qquad \text{(IV.11)}$$
$$\theta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \qquad 0 \le \theta \le \pi, \qquad \text{(IV.12)}$$
$$\varphi = \arccos \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \ \left(\tan \varphi = \frac{y}{x}\right), \qquad 0 \le \varphi < 2\pi \qquad \text{(IV.13)}$$

A partir de la transformation en coordonnées sphériques : $x = r \sin\theta \cos\varphi$; $y = \sin\theta\cos\varphi$; $z = r\cos\theta$, on peut exprimer les différentielles totales dx, dy et dz sous la forme :

$$\begin{aligned}
dx &= \sin\theta\cos\varphi dr + r\cos\theta\cos\varphi d\theta - r\sin\theta\sin\varphi d\varphi \\
dy &= \sin\theta\sin\varphi dr + r\cos\theta\sin\varphi d\theta + r\sin\theta\cos\varphi d\varphi \\
dz &= \cos\theta dr - r\sin\theta d\theta
\end{aligned}$$

Ces relations peuvent être écrites comme une transformation orthogonale des différentielles totales : dr, $, rd\theta$ et $r\sin\theta d\varphi$ par :

$$\begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi & \cos\theta\cos\varphi & -\sin\varphi \\ \cos\theta\sin\varphi & \cos\theta\sin\varphi & \cos\varphi \\ \cos\theta & -\sin\theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dr \\ rd\theta \\ r\sin\theta d\theta \end{pmatrix}$$

ou encore par la transformation inverse :

$$\begin{pmatrix} dr \\ rd\theta \\ r\sin\theta d\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta \\ \cos\theta\cos\varphi & \cos\theta\sin\varphi & -\sin\theta \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix}$$

Il en résulte par exemple : $\partial r/\partial x = \sin\theta\cos\varphi$
et finalement :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \varphi} \\
&= \sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} \\
\frac{\partial}{\partial z} &= \cos\theta - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}
\end{aligned}$$

Ainsi, en tenant compte de ces relations, on obtient par exemple, dans le cas de l'opérateur :

$$\widehat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

le résultat suivant :

$$\widehat{L}_x = i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{IV.14}$$

De même

$$\widehat{L}_y = -i\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{IV.15}$$

et

$$\widehat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{IV.16}$$

ainsi que

$$\widehat{L}^2 = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} \tag{IV.17}$$

Nous remarquons que les opérateurs $\widehat{L}_z$ et $\hat{\varphi}$ satisfont à la relation de commutation

$$\frac{i}{\hbar}[\widehat{L}_z, \hat{\varphi}] = \hat{1}$$

Nous savons en effet que L_z et φ représentent bien des grandeurs canoniquement conjuguées.

IV.3 *Fonctions propres et valeurs propres du moment cinétique orbital : Méthode polynômiale*

Comme

$$[\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] = 0$$

nous savons[4] que l'opérateur $\widehat{L}^2$ peut être diagonalisé en même temps que l'opérateur $\widehat{L}_z$ ou encore, que ces deux opérateurs possèdent les mêmes fonctions propres. Or les fonctions propres de l'opérateur $\widehat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$ sont solutions de l'équation aux valeurs et fonctions propres :

$$\widehat{L}_z\Phi(\varphi) = L'_z\Phi(\varphi) \tag{IV.18}$$

[4] Voir paragraphe III.4.

c'est-à-dire de l'équation différentielle :

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi) = L'_z\Phi(\varphi) \tag{IV.19}$$

où L'_z est valeur propre de $\widehat{L}_z$. La solution de l'équation (IV.18 et IV.19) vaut :

$$\Phi(\varphi) = c\ e^{\frac{i}{\hbar}L'_z\varphi} \tag{IV.20}$$

avec comme condition d'uniformité

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) \tag{IV.21}$$

Cette condition mathématique impose la quantification

$$L'_z = m\hbar \quad \text{avec } m = o, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{IV.22}$$

Ainsi la mesure d'une composante du moment cinétique fournit toujours un multiple entier de $\hbar$ qui apparaît comme l'*unité naturelle du moment cinétique*. Les fonctions propres communes à $\widehat{L}^2$ et $\widehat{L}_z$ sont donc de la forme

$$\Phi(\varphi).\Theta(\theta) = e^{im_\ell\varphi}\Theta(\theta) \tag{IV.23}$$

avec[5]

$$\widehat{L}^2\Phi(\varphi).\Theta(\theta) = L'^2 e^{im_\ell\varphi}\Theta(\theta) \tag{IV.24}$$

d'où $\Theta(\theta)$ obéit à l'équation différentielle

$$\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin^2\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right) - \frac{m_\ell^2\Theta}{\sin^2\theta}\right\} = L'^2\Theta(\theta) \tag{IV.25}$$

où L'^2 est la valeur propre de $\widehat{L}^2$.
En posant $\xi = \cos\theta$, on obtient une équation du type de Fuchs

$$\Theta''(\xi) - \frac{2\xi}{1-\xi^2}\Theta'(\xi) + \left(\frac{L'^2}{\hbar^2} - \frac{m^2\ell}{1-\xi^2}\right)\frac{\Theta(\xi)}{1-\xi^2} = 0 \tag{IV.26}$$

[5]Notons d'ailleurs que la résolution de l'équation différentielle (IV.24) à l'aide de la méthode de séparation des variables conduit au même résultat, c.-à-d. au produit $\Phi(\varphi).\Theta(\theta)$.

dont les coefficients présentent des pôles en $\xi = \pm 1$. On peut montrer[6] que cette équation admet une solution régulière à la fois en $\xi = -1$ et $\xi = 1$ et des solutions physiquement acceptables si la condition de quantification

$$\frac{L'^2}{\hbar^2} = \ell(\ell+1) \qquad \text{où } \ell >\mid m_\ell \mid \tag{IV.27}$$

est réalisée.
La solution correspondante étant alors le polynôme associé de Legendre

$$P_{\ell,m}(\xi) = \frac{1}{2^\ell \ell!}(1-\xi^2)^{\frac{|m_\ell|}{2}} . \frac{d^{m_\ell+\ell}}{d\xi^{m_\ell+\ell}}(1-\xi^2)^\ell \tag{IV.28}$$

dont nous avons rassemblé quelques propriétés dans la section IV.8. On trouve alors que les fonctions propres communes à $\widehat{L}^2$ et $\widehat{L}_z$ sont les fonctions

$$Y_{m,\ell}(\theta,\varphi) = \frac{N_{\ell,m_\ell}}{\sqrt{2\pi}} P_{\ell,m}(\cos\theta)\; e^{im\varphi} \tag{IV.29}$$

où N_{ℓ,m_ℓ} est le coefficient de normalisation. Les fonctions $Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$ sont appelées harmoniques sphériques ou fonctions de Laplace (Kugelfunktionen). Elles satisfont à la condition d'orthonormalité

$$\langle \ell, m_\ell \mid \ell', m'_\ell \rangle = \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m_\ell,m'_\ell} \tag{IV.30}$$

ou encore

$$\int d\Omega Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) Y_{\ell',m'}(\theta,\varphi) = \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m_\ell,m'_\ell} \tag{IV.31}$$

$\mid Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \mid^2 d\Omega$ étant la probabilité de trouver la particule dans l'angle solide $d\Omega = \sin\theta \; d\theta d\varphi$ centré autour de la direction θ, φ. On en déduit

$$N_{\ell,m_\ell} = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell - \mid m_\ell \mid)!}{2(\ell + \mid m_\ell \mid)!} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{IV.32}$$

[6] Voir cours "Compléments de mathématiques", ou encore W.W. Bell, "Special Functions for Scientists and Engineers", Van Nostrand Co, London, 1968, chap. 1 et 3.
et A. Yariv, "Theory and Applications of Quantum Mechanics", John Wiley and Sons, 1982, p.62.

En résumé, nous adoptons la convention de phase suivante[7]

$$Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell- \mid m_e \mid)!}{4\pi(\ell+ \mid m_\ell \mid)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_{\ell|m_\ell|}(\cos\theta)\; e^{im_\ell\varphi} \begin{Bmatrix} (-1)^{m_\ell} \\ 1 \end{Bmatrix} \begin{matrix} \text{si } m_\ell \geq 0 \\ \text{si } m_\ell < 0 \end{matrix} \qquad \text{(IV.33)}$$

avec

$$Y_{\ell,-m_\ell}(\theta,\varphi) = (-1)^{m_\ell} Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \qquad \text{(IV.34)}$$

Par ailleurs,

$$\widehat{L}^2 Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \qquad \text{(IV.35)}$$

et

$$\widehat{L}_z Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = \hbar m_\ell \, Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \qquad (m_\ell : -\ell \ldots + \ell) \qquad \text{(IV.36)}$$

A chaque valeur propre $\hbar^2 \, \ell(\ell+1)$ de $\widehat{L}^2$ (c'est-à-dire à chaque valeur de ℓ) correspondent donc $2\ell+1$ fonctions propres $Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$ $(\ell > m_\ell > -\ell)$. On dit encore que la valeur $\hbar^2\ell(\ell+1)$ est $2\ell+1$ fois dégénérée. Enfin, nous constatons d'après le tableau IV.1 que les fonctions $Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$ peuvent être classées en fonctions paires ou impaires suivant la valeur du nombre quantique ℓ. En effet[8], l'opérateur parité $\hat{P}$ (inversion par rapport à l'origine, voir figure IV.2) a pour effet de transformer θ en $\pi-\theta$ et φ en $\varphi+\pi$.

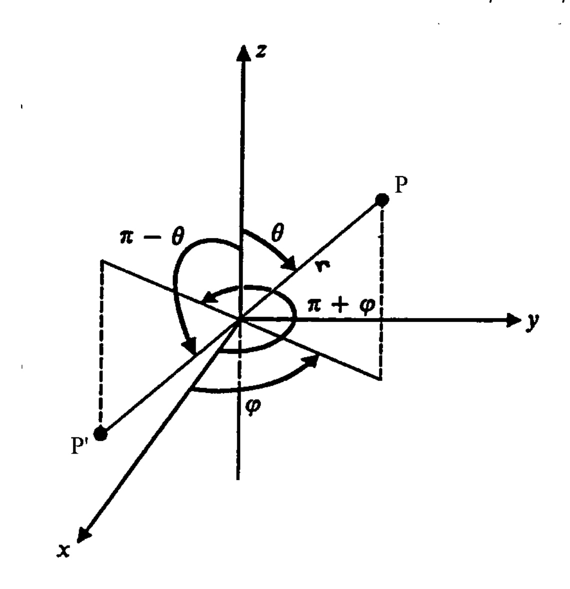


Figure IV.2 : *Transformation des coordonnées sphériques d'un point quelconque dans une symétrie par rapport à l'origine ; r n'est pas changé, θ devient $\pi-\theta$ et φ devient $\pi+\varphi$.*

[7]Voir p.ex. J. Mathews and R.L. Walker, Benjamin-Cummings, 1975, p.175. Cette convention n'est pas adoptée par tous les auteurs.

[8]En effet, comme l'opérateur $\hat{P}$ est défini par $\hat{P}\Psi(\vec{r}) = \Psi(-\vec{r})$ on voit immédiatement que $[\hat{P},\widehat{L}_x] = [\hat{P},\widehat{L}_y] = [\hat{P},\widehat{L}_z] = [\hat{P},\widehat{L}^2] = 0$ d'où $\widehat{L}^2$, $\widehat{L}_z$ et $\hat{P}$ admettent une base commune de fonctions $Y_{\ell,m}(\theta, \;)$.

Nous pouvons aisément vérifier à l'aide du tableau IV.1, ou plus généralement en se servant des propriétés des polynômes de Legendre $P_{\ell,m}(\cos\theta)$ que l'on a bien

$$Y_{\ell,m_\ell}(\pi-\theta,\varphi+\pi) = (-1)^\ell \; Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \tag{IV.37}$$

ℓ m_ℓ	$Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi))$	Parité : P
0 0	$Y_{0,0} = \frac{1}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}}$	$P=+1$
1 0	$Y_{1,0} = (\frac{3}{4\pi})^{\frac{1}{2}}\cos\theta$	$P=-1$
±1	$Y_{1,\pm1} = \mp(\frac{3}{8\pi})^{\frac{1}{2}}\sin\theta\; e^{\pm i\varphi}$	
2 0	$Y_{2,0} = (\frac{5}{16\pi})^{\frac{1}{2}}(3\cos^2\theta-1)$	$P=+1$
±1	$Y_{2,\pm1} = \mp(\frac{15}{8\pi})^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\theta\; e^{\pm i\varphi}$	
±2	$Y_{2,\pm2} = (\frac{15}{32\pi})^{\frac{1}{2}}\sin^2\theta\; e^{\pm 2i\varphi}$	
3 0	$Y_{3,0} = (\frac{7}{16\pi})^{\frac{1}{2}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$	$P=-1$
±1	$Y_{3,\pm1} = \mp(\frac{21}{64\pi})^{\frac{1}{2}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)\; e^{\pm i\varphi}$	
±2	$Y_{3,\pm2} = (\frac{105}{32\pi})^{\frac{1}{2}}\sin^2\theta\cos\theta\; e^{\pm 2i\varphi}$	
±3	$Y_{3,\pm3} = \mp(\frac{35}{64\pi})^{\frac{1}{2}}\sin^3\theta\; e^{\pm 3i\varphi}$	

Tableau IV.1 : Harmoniques sphériques pour $\ell = 0, \to 3$.

Nous présentons ci-dessous une liste plus complète des harmoniques sphériques en coordonnées cartésiennes.

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \frac{x \pm iy}{r}$$

$$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sqrt{2}\frac{z}{r}$$

$$Y_{2,\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$$

$$Y_{2,\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \frac{2z(x \pm iy)^2}{r^2}$$

$$Y_{2,0} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$$

$$Y_{3,\pm 3} = \mp \left(\frac{7}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \frac{(x \pm iy)^2}{r^3}$$

$$Y_{3,\pm 2} = \left(\frac{7}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{6}z(x \pm iy)^2}{r^3}$$

$$Y_{3,\pm 1} = \mp \left(\frac{7}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} \frac{(5z^2 - r^2)(x \pm iy)}{r^3}$$

$$Y_{3,0} = \left(\frac{7}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \frac{2}{\sqrt{5}} \frac{(5z^2 - 3r^2)z}{r^3}$$

$$Y_{4,\pm 4} = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{(x \pm iy)^4}{r^4}$$

$$Y_{4,\pm 3} = \mp \frac{3}{16} \left(\frac{35}{2\pi}\right)^{1/2} 2\sqrt{2}\frac{z(x \pm iy)^3}{r^4}$$

$$Y_{4,\pm 2} = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{2}{\sqrt{7}} \frac{(7z^2 - r^2)(x \pm iy)^2}{r^4}$$

$$Y_{4,\pm 1} = \mp \frac{3}{16} \left(\frac{35}{2\pi}\right)^{1/2} 2 \left(\frac{2}{7}\right) \frac{z(7z^2 - 3r^2)(x \pm iy)^2}{r^4}$$

$$Y_{4,0} = \frac{3}{16} \left(\frac{35}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{35}\right)^{1/2} \frac{35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4}{r^4}$$

$$Y_{5,\pm 5} = \mp \left(\frac{11}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{63}{256}\right)^{1/2} \frac{(x \pm iy)^5}{r^5}$$

$$Y_{5,\pm 4} = \left(\frac{11}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{315}{128}\right)^{1/2} \frac{z(x \pm iy)^4}{r^5}$$

$$Y_{5,\pm 3} = \mp \left(\frac{11}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{35}{256}\right)^{1/2} \frac{(x \pm iy)^3(9z^2 - r^2)}{r^5}$$

$$Y_{5,\pm 2} = \left(\frac{11}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{105}{32}\right)^{1/2} \frac{(x \pm iy)^2(3z^3 - zr^2)}{r^5}$$

$$Y_{5,\pm 1} = \mp \left(\frac{11}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{15}{128}\right)^{1/2} \frac{(x \pm iy)(21z^4 - 14z^2r^2 + r^4)}{r^5}$$

$$Y_{5,0} = \left(\frac{11}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{8} \frac{63z^5 - 70z^3r^2 + 15zr^4}{r^5}$$

$$Y_{6,\pm 6} = \frac{1}{2} \left(\frac{13}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{231}{256}\right)^{1/2} \frac{(x \pm iy)^6}{r^6}$$

$$Y_{6,\pm 5} = \mp \left(\frac{13}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{693}{64}\right)^{1/2} \frac{z(x \pm iy)^5}{r^6}$$

$$Y_{6,\pm 4} = \frac{1}{2} \left(\frac{13}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{63}{128}\right)^{1/2} \frac{(11z^2 - r^2)(x \pm iy)^4}{r^6}$$

$$Y_{6,\pm 3} = \mp \left(\frac{13}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{105}{256}\right)^{1/2} \frac{(11z^3 - 3zr^2)(x \pm iy)^3}{r^6}$$

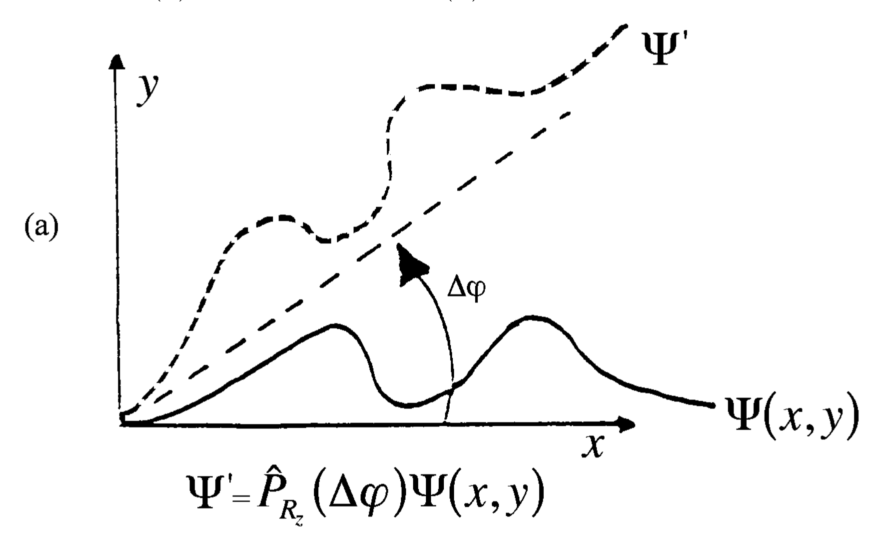
$$Y_{6,\pm 2} = \frac{1}{8} \left(\frac{13}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{105}{16}\right)^{1/2} \frac{(33z^4 - 18z^2r^2 + r^4)(x \pm iy)^2}{r^6}$$

$$Y_{6,\pm 1} = \mp\frac{1}{8} \left(\frac{13}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} \frac{(133z^5 - 30z^3r^2 + 5zr^4)(x \pm iy)}{r^6}$$

$$Y_{6,0} = \frac{1}{16} \left(\frac{13}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6}{r^6}$$

IV.4 *Symétrie de rotation et moment angulaire*

Considérons une rotation d'un angle $\Delta\varphi$ autour de l'axe $0z$. La figure IV.3 montre respectivement la voie active (a) et la voie passive (b) de cette opération de rotation.



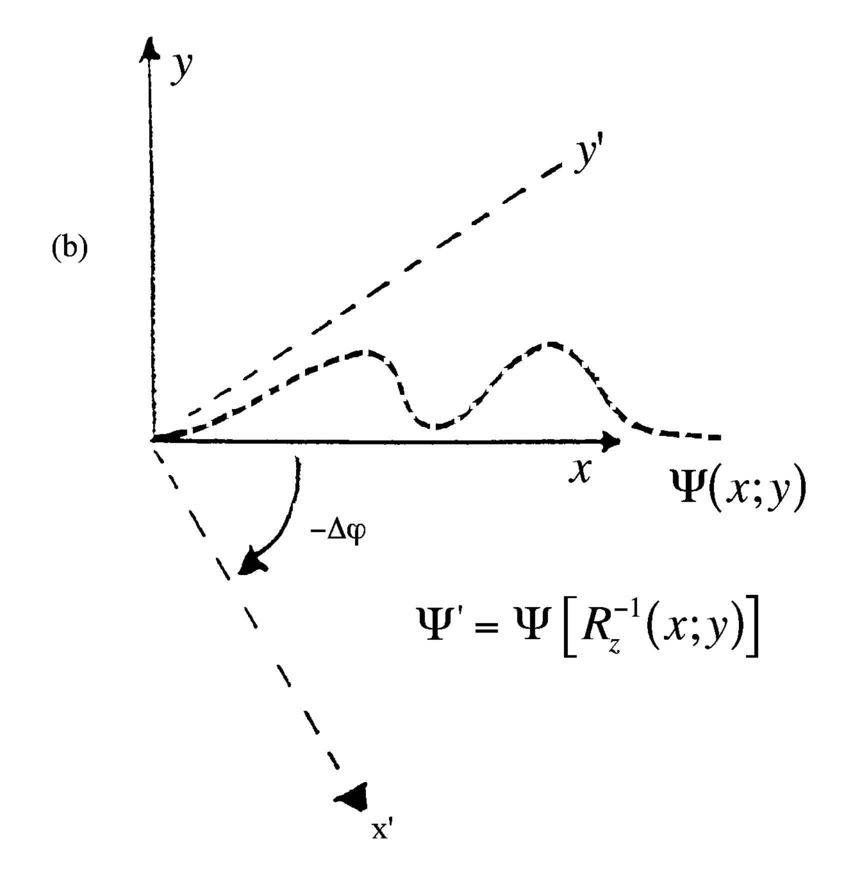


Figure IV.3 : *Rotation de $\Delta\varphi$ autour de $0z$, (a) : Voie active, (b) : Voie passive.*

En coordonnées polaires, la nouvelle fonction d'onde est alors donnée par (cf. chapitre lII) :

$$\hat{P}_{R_z}(\Delta\varphi)\Psi(r,\theta,\varphi) = \Psi(r,\theta,\varphi-\Delta\varphi) \tag{IV.38}$$

où $\hat{P}_{R_z}(\Delta\varphi)$ est l'opérateur associé à cette transformation.
En développant en série de Taylor, il vient

$$\begin{aligned}\Psi(r,\theta,\varphi-\Delta\varphi) &= \Psi(r,\theta,\varphi) - \frac{1}{1!}\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi}\bigg|_{\Delta\varphi=0}\Delta\varphi + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\bigg|_{\Delta\varphi=0}(\Delta\varphi)^2 + \dots \\ &= \left(1 - \frac{1}{1!}(\Delta\varphi)\frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{1}{2!}(\Delta\varphi)^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \dots\right)\Psi(r,\theta,\varphi)\end{aligned} \tag{IV.39}$$

et en comparant à la relation (IV.38), on obtient

$$\begin{aligned}&\hat{P}_{R_z}(\Delta\varphi) = 1 - \frac{1}{1!}\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{L}_z\right)\Delta\varphi + \frac{1}{2!}\left(\frac{i}{\hbar}\widehat{L}_z\right)^2(\Delta\varphi)^2 + \dots \\ &\hat{P}_{R_z}(\Delta\varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{L}_z\Delta\varphi}\end{aligned} \tag{IV.40}$$

On voit donc que l'opérateur de moment angulaire $\widehat{L}_z$ permet d'engendrer une rotation $\Delta\varphi$ autour de l'axe $0z$. D'une manière similaire, les opérateurs $\widehat{L}_x$ et $\widehat{L}_y$ peuvent engendrer des rotations $\Delta\varphi_x$ et $\Delta\varphi_y$ autour des $0x$ et $0y$ axes respectivement ; les opérateurs correspondants

$$\hat{P}_{R_x}(\Delta\varphi_x) = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{L}_x\Delta\varphi_x} \tag{IV.41}$$

$$\hat{P}_{R_y}(\Delta\varphi_y) = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{L}_y\Delta\varphi_y} \tag{IV.42}$$

ont des expressions plus compliquées, en fonction de θ et φ parce que l'axe polaire devient alors distinct de l'axe de rotation ; mais celles-ci reprendraient évidemment la même forme simple si nous choisissions dans chaque cas l'axe de rotation comme axe polaire.
En toute généralité, on peut engendrer une rotation autour d'un vecteur unitaire $\frac{\vec{n}}{n}$, d'orientation quelconque, par l'opérateur unitaire

$$\hat{P}_{R_{\vec{n}}}(\Delta\varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{\vec{L}}.\frac{\vec{n}}{n})\Delta\varphi} \tag{IV.43}$$

On voit que les opérateurs de moment angulaire $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$ engendrent les rotations[9]. Rappelons que les opérateurs quantiques $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ engendrent de façon analogue des translations $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ du trièdre de référence selon $0X, 0Y, 0Z$, translations représentées par les opérateurs unitaires :

$$\hat{P}_{R_x}(\Delta x) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x.\Delta x} \tag{IV.44}$$

$$\hat{P}_{R_y}(\Delta y) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_y.\Delta y} \tag{IV.45}$$

$$\hat{P}_{R_z}(\Delta z) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_z.\Delta z} \tag{IV.46}$$

et de même, une translation $\Delta\vec{r} = \frac{\vec{n}}{n}.\Delta r$ est représentée par l'opérateur unitaire

$$\hat{P}_{R_{\vec{n}}}(\Delta\vec{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{\vec{p}}.\frac{\vec{n}}{n})\Delta r} = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\Delta\vec{r}} \tag{IV.47}$$

Les opérateurs géométriques $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ sont les générateurs de Lie du groupe des translations. Il existe pourtant une différence essentielle entre les rotations et les translations : géométriquement, les rotations ne commutent généralement pas, comme le montre la figure IV.4, tandis que les translations commutent toujours.

z $R_x = (\pi/2)$ $\Rightarrow$ z $R_y = (\pi/2)$ $\Rightarrow$ z

x y x y x y

(a): $\hat{P}_{R_y}\left(\frac{\pi}{2}\right) \hat{P}_{R_x}\left(\frac{\pi}{2}\right) |\hat{e}_z\rangle = -|\hat{e}_y\rangle$

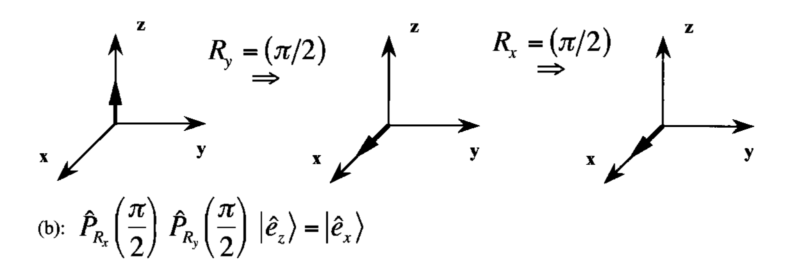


Figure IV.4 : *Deux rotations (a) et (b) qui ne commutent pas.*

[9]En théorie des groupes continus, les opérateurs purement géométriques $\frac{i}{\hbar}\widehat{L}_x, \frac{i}{\hbar}\widehat{L}_y, \frac{i}{\hbar}\widehat{L}_z$ portent d'ailleurs le nom de "générateurs de Lie du groupe des rotations".

De là résulte algébriquement que $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ commutent, tandis $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$ ne commutent pas[10].
En effet, effectuons successivement les translations infinitésimales $dx, dy, -dx, -dy$; le résultat est l'opération d'identité

$$\hat{P}_{R_y}(-dy).\hat{P}_{R_x}(-dx).\hat{P}_{R_y}(dy).\hat{P}_{R_x}(dx) = \hat{1} \tag{IV.48}$$

ou, en développant en série de Taylor et en nous limitant aux termes du second ordre :

$$\hat{1} + 2\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 [\hat{p}_y, \hat{p}_x] dx\ dy + \ldots = \hat{1} \tag{IV.49}$$

c'est-à-dire

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0 \tag{IV.50}$$

Par contre, si nous opérons successivement les rotations infinitésimales $d\varphi_x, d\varphi_y, -d\varphi_x, -d\varphi_y$ nous obtenons

$$\hat{P}_{R_y}(-d\varphi_y).\hat{P}_{R_x}(-d\varphi_x).\hat{P}_{R_y}(d\varphi_y).\hat{P}_{R_x}(d\varphi_x) = \hat{1} + 2\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 [\widehat{L}_y, \widehat{L}_x] d\varphi_x.d\varphi_y + \ldots \tag{IV.51}$$

Il est plus malaisé de vérifier par le calcul que les termes quadratiques en $(d\varphi_x)^2$ et $(d\varphi_y)^2$ disparaissent. Or le produit de quatre rotations infinitésimales est encore une rotation, de sorte que $\frac{i}{\hbar}[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y]$ est nécessairement une combinaison linéaire de $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y$ et $\widehat{L}_z$.Telle est bien la forme des relations de commutation que nous avons trouvées dans le premier pararaphe du présent chapitre.
Enfin, puisque lors d'une rotation quelconque $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$ se transforment comme les composantes d'un vecteur[11], l'opérateur $\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2$ doit rester invariant. Or la transformée de $\widehat{L}^2$ par $\hat{P}_{R_z}(d\varphi)$ vaut :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{R_z}(d\varphi)\widehat{L}^2\hat{P}^+_{R_z}(d\varphi) &= (\hat{1} - \frac{i}{\hbar}\widehat{L}_z d\varphi + \ldots)(\widehat{L}^2)(\hat{1} + \frac{i}{\hbar}\widehat{L}_z d\varphi + \ldots) \\ &= \widehat{L}^2 + \frac{i}{\hbar}[\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] d\varphi + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 [\widehat{L}^2, [\widehat{L}^2, \widehat{L}_z]](d\varphi)^2 + \ldots \end{aligned} \tag{IV.52}$$

Pour que cette expression se ramène à $\widehat{L}^2$, il faut que $[\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] = 0$, relation que nous avons trouvée plus haut et dont la signification géométrique apparaît maintenant très clairement.

[10] C'est pour cette raison que le groupe de translation porte le nom de "groupe abélien", tandis que le groupe de rotation est un "groupe non abélien".
[11] Voir cours de Mécanique.

Appliquons maintenant ces considérations à la base complète des fonctions propres $Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$ du moment angulaire orbital. Il vient :

$$\hat{P}_{R_z} Y_{\ell,m_\ell}(\Delta\varphi) = Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi-\Delta\varphi) = e^{im_\ell\Delta\varphi}\; Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \tag{IV.53}$$

Or nous savons que le premier membre de (IV.53) peut toujours s'écrire

$$\hat{P}_{R_z} Y_{\ell,m_\ell}(\Delta\varphi) = \sum_{m'=-\ell}^{+\ell} D^{(\ell)}_{m'_\ell,m_\ell}(\Delta\varphi)\; Y_{\ell,m'_\ell}(\theta,\varphi) \tag{IV.54}$$

où

$$D^{(\ell)}_{m'_{\ell'},m_\ell}(\Delta\varphi)$$

sont les éléments de matrice de l'opérateur $\hat{P}_{R_z}(\Delta\varphi)$, données par[12]

$$D^{(\ell)}_{m'_\ell,m_\ell}(\Delta\varphi) = \int d\Omega\; Y_{\ell,m'_\ell}(\theta,\varphi)\; e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{L}_z\Delta\varphi}\; Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \tag{IV.55}$$

Nous remarquons que la matrice $D^{(\ell)}(\Delta\varphi)$ est diagonale et s'écrit pour une valeur de ℓ donnée

$$D^{(\ell)}(\Delta\varphi) = \begin{pmatrix} e^{-i\ell\Delta\varphi} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(\ell-1)\Delta\varphi} & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & e^{i\ell\Delta\varphi} \end{pmatrix}$$

dont la dimension $2\ell+1$ correspond aux différentes valeurs du nombre quantique magnétique m_ℓ dont la trace vaut

$$\begin{aligned} \chi_\ell(\Delta\varphi) &= \sum_{m_e=-\ell}^{+\ell} e^{im_\ell\Delta\varphi} \\ &= \frac{\sin[(l+\frac{1}{2})\Delta\varphi]}{\sin(\frac{\Delta\varphi}{2})} \end{aligned} \tag{IV.56}$$

Il en résulte que

$$\chi_\ell(\Delta\varphi+2\pi) = (-1)^{2\ell}\chi_\ell(\Delta\varphi)$$

[12] En tenant compte de la relation d'orthonormalité des $Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$.

Comme ℓ prend uniquement des valeurs entières, nous constatons qu'une rotation de $2\pi \rightarrow (C_1)$[13] conduit à[14]

$$\chi_\ell(\Delta\varphi + 2\pi) = \chi_\ell(\Delta\varphi)$$

Par contre, si ℓ pouvait prendre des valeurs demi-entières, on aurait[15] :

$$\chi_\ell(\Delta\varphi + 2\pi) = -\chi_\ell(\Delta\varphi)$$

IV.5 *Méthode algébrique : Les opérateurs d'échelle*

Dans le paragraphe IV.2 nous avons déterminé les valeurs propres et fonctions propres des opérateurs $\widehat{L}^2$ et $\widehat{L}_z$ dans la représentation des coordonnées et en nous servant de la méthode polynômiale, c'est-à-dire en nous basant sur les propriétés des polynômes de Legendre. Or, tout comme pour le problème de l'oscillateur harmonique, nous pourrions également résoudre ce problème en utilisant l'algèbre des opérateurs de moment angulaire. Nous savons en effet que cette méthode est bien plus générale car les règles de commutation entre opérateurs restent valables dans n'importe quelle représentation, il suffit d'adopter une forme adéquate des opérateurs.
Comme les résultats de cette approche nous seront d'une grande utilité dans la suite, nous la développerons brièvement à la lumière des conclusions obtenues dans les paragraphes IV.2 et IV.3.
Soit trois opérateurs de moment angulaire que nous désignerons respectivement par $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$, $\hat{J}_z$ afin de ne pas nous restreindre au seul moment angulaire orbital $\widehat{L}$[16].
Dans une forme plus compacte les relations de commutation s'écrivent encore :

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\ \hat{J}_k \tag{IV.57}$$

où i, j, k représentent les coordonnées x, y, z dans un ordre cyclique[17]. Dans ce cas, l'opérateur

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \tag{IV.58}$$

satisfait aux relations de commutation

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0 \qquad (i : x, y, z) \tag{IV.59}$$

[13] Une rotation d'un angle $\frac{2\pi}{n}$ est désignée par le symbole C_n.
[14] Ceci correspond à l'opération de symétrie "identité" : E en théorie des groupes.
[15] Notons que c'est le cas si l'on inclut le spin de la particule (moment angulaire intrinsèque).
[16] En effet, dans le paragraphe IV.6, nous verrons que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ si nous incluons le moment angulaire intrinsèque ou moment angulaire de spin $\vec{S}$ de la particule.
[17] Si l'on pose $\vec{J} = \vec{J}_x\vec{e_x} + \vec{J}_y\vec{e_y} + \vec{J}_z\vec{e_z}$ ces relations peuvent encore s'écrire $\widehat{\vec{J}} \wedge \widehat{\vec{J}} = i\hbar\widehat{\vec{J}}$.

Notons que ces règles de multiplication conduisent d'ailleurs au groupe de rotation. Nous nous proposons donc de trouver la solution des relations générales [18]

$$\hat{J}^2 \mid \lambda, m\rangle = \hbar^2 \lambda \mid \lambda, m\rangle \tag{IV.60}$$

et

$$\hat{J}_z \mid \lambda, m\rangle = \hbar m \mid \lambda, m\rangle \tag{IV.61}$$

en nous basant sur les règles de commutation des composantes du moment angulaire $\widehat{\vec{J}}$. Déterminons d'abord les valeurs propres $\hbar^2\lambda$ et $\hbar m$. Dans ce but nous introduisons tout comme dans le cas de l'oscillateur harmonique (c.-à-d. des opérateurs a^+ et a) deux nouveaux opérateurs :

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \tag{IV.62}$$

$$\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \tag{IV.63}$$

En tenant compte de la relation (IV.59) nous remarquons que $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$ commutent avec $\hat{J}^2$ et la multiplication de (IV.60) par J_+, c'est-à-dire :

$$\hat{J}_+\hat{J}^2 \mid \lambda, m\rangle = \lambda\hbar^2 \hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle$$

devient alors

$$\hat{J}^2(\hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle) = \hbar^2\lambda(\hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle) \tag{IV.64}$$

Il en résulte que l'état $\hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle$ est également un état propre de $\hat{J}^2$ avec la même valeur propre $\hbar^2\lambda$. Un raisonnement similaire peut être appliqué à l'opérateur $\hat{J}_-$.
Montrons maintenant que $\hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle$ est également état propre de l'opérateur $\hat{J}_z$ mais avec comme valeur propre la valeur $(m+1)\hbar$. Pour cela, il suffit de remarquer que le commutateur $[\hat{J}_z, \hat{J}_+]$ vaut :

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_+] = \hbar\hat{J}_+ \tag{IV.65}$$

c'est-à-dire

$$\hat{J}_z\hat{J}_+ = \hat{J}_+\hat{J}_z + \hbar\hat{J}_+$$

[18]Rappelons que dans les notations de Dirac (cas particulier des harmoniques sphériques $Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$), écrite dans la représentation des coordonnées θ,φ, la fonction d'onde est donnée par

$$Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = \langle\theta,\varphi \mid \ell, m_\ell\rangle$$

$\mid \ell, m_\ell\rangle$ étant un vecteur d'état de l'espace de Hilbert, caractérisé par les nombres quantiques ℓ et m_ℓ.

de même

$$\hat{J}_z\hat{J}_- = \hat{J}_-\hat{J}_z - \hbar\hat{J}_-$$

En conséquence, nous pouvons écrire

$$\hat{J}_+\hat{J}_z \mid \lambda, m\rangle = \hbar m\hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle$$

sous la forme

$$\hat{J}_z\hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle - \hbar J_+ \mid \lambda, m\rangle = \hbar m\hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle$$

ou encore

$$\hat{J}_z(\hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle) = \hbar(m+1)\hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle \tag{IV.66}$$

De manière similaire, nous pouvons vérifier que

$$\hat{J}_z(\hat{J}_- \mid \lambda, m\rangle) = \hbar(m-1)\hat{J}_- \mid \lambda, m\rangle \tag{IV.67}$$

Tout en étant des états propres de $\hat{J}^2$ les états $\hat{J}_+ \mid \lambda, m\rangle$ et $\hat{J}_- \mid \lambda, m\rangle$ sont donc également des états propres de J_z avec comme valeur propre respectivement[19]

$$\hbar(m+1) \text{ et } \hbar(m-1)$$

.

Nous avons donc construit des "*opérateurs d'échelle*" : $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$ qui peuvent générer un ensemble d'états propres de $\hat{J}^2$ correspondants à des valeurs propres différentes de $\hat{J}_z$. Montrons maintenant qu'il s'agit bien des $2j+1$ états dégénérés. En d'autres termes, il s'agit donc de montrer que l'échelle des états propres est finie.
En effet, des relations (IV.60 et IV.61) il vient :

$$(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) \mid \lambda, m\rangle = (\lambda - m^2)\hbar^2 \mid \lambda, m\rangle \tag{IV.68}$$

Or

$$\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2$$

d'où[20]

$$(\lambda - m^2) \geq 0$$

c'est-à-dire

$$-\sqrt{\lambda} \leq m \leq \sqrt{\lambda} \tag{IV.69}$$

[19]Ceci bien entendu à condition que l'état $\mid \lambda, m\rangle$ vérifie les relations (IV.60 et IV.61).
[20]En effet les valeurs moyennes d'opérateurs hermitiens J_x^2 et J_y^2 sont toujours positives.

La condition (IV.69) montre donc que le nombre quantique m possède une valeur minimum et une valeur maximum. Soit j la valeur maximum. Dans ce cas, nous devons imposer que :

$$\hat{J}_+ \mid \lambda, j\rangle = 0 \tag{IV.70}$$

car sinon $\hbar(j+1)$ serait une autre valeur propre de $\hat{J}_z$ et donc j ne serait pas la valeur maximum. On en déduit

$$\hat{J}_-\hat{J}_+ \mid \lambda, j\rangle = 0$$

ou encore

$$(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z) \mid \lambda, j\rangle = 0 \tag{IV.71}$$

Vu les relations (IV.60) et (IV.61), il vient :

$$\lambda = j(j+1) \tag{IV.72}$$

en accord avec les conclusions de l'étude du moment cinétique orbital. De même, soit j_m la valeur minimum de m. L'état associé à cette valeur doit satisfaire à

$$\hat{J}_- \mid \lambda, j_m\rangle = 0 \tag{IV.73}$$

d'où

$$\hat{J}_+\hat{J}_- \mid \lambda, j_m\rangle = 0$$

ou encore

$$[\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z] \mid \lambda, j_m\rangle = 0 \tag{IV.74}$$

Cette dernière relation impose que

$$\lambda = j_m(j_m - 1) \tag{IV.75}$$

et comme λ doit aussi satisfaire à l'expression (IV.72), on a finalement :

$$j_m = -j \tag{IV.76}$$

Nous pouvons donc générer la série complète $(j, j-1, \ldots, -j)$ des nombres quantiques m associés à une valeur propre $\lambda = j(j+1)$ (ou encore à une valeur de j déterminée) en appliquant $\hat{J}_-$, $2j+1$ fois à l'état $\mid \lambda, j\rangle$.

Cette opération s'effectue en un nombre entier d'étapes, d'où

$$j - (-j) = n = \text{un entier}$$

ou encore

$$j = \frac{n}{2} \tag{IV.77}$$

Par conséquent, j peut prendre des valeurs entières : $0, 1, 2, 3, \ldots$ (si n est paire) ou demi-entières $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \ldots$ (si n est impaire).
Il en résulte des valeurs entières et demi-entières pour m que nous désignerons par m_j.
Nous réalisons donc que contrairement à la méthode polynômiale, la méthode algébrique plus générale prédit également des nombres quantiques demi-entiers.
Nous verrons dans le paragraphe IV.7 que cette "prédiction théorique" donnera naissance à la notion de "spin" qui est d'ailleurs confirmée par l'expérience de Stern-Gerlach (voir chapitre I).
En résumé :
Les valeurs propres de $\hat{J}^2$ sont $j(j+1)\hbar^2$ où j peut prendre les valeurs $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \ldots$ Pour une valeur déterminée de j les valeurs propres de $\hat{J}_z$ sont $\hbar m_j$ où $m_j = -j, -(j-1), \ldots\ j$, c'est-à-dire

$$\begin{cases} \widehat{J^2}|j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j, m_j\rangle \\ \widehat{J}_z|j, m_j\rangle = \hbar m_j|j, m_j\rangle \end{cases} \tag{IV.78}$$

Tout comme pour l'oscillateur harmonique, la méthode algébrique permet également de déterminer les états propres de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ en exploitant cette fois les relations (IV.70) et (IV.73) qui s'écrivent dans la représentation des coordonnées.

$$\widehat{L}_+ Y_{\ell,\ell}(\theta,\varphi) = \hbar\ e^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\ \cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\ Y_{\ell,\ell}(\theta,\varphi) = 0 \tag{IV.79}$$

et

$$\widehat{L}_- Y_{\ell-\ell}(\theta,\varphi) = \hbar\ e^{-i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - i\ \cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\ Y_{\ell,-\ell}(\theta,\varphi) = 0 \tag{IV.80}$$

Montrez que les fonctions propres obtenues à l'aide des opérateurs $\widehat{L}_+$ et $\widehat{L}_-$ sont bien les harmoniques sphériques[21].

[21]Voir p.ex. S. Borowitz, "Fundamentals of Quantum Mechanics", Ed. Benjamin (1967), p.269.

Dans le cadre plus général de la formulation des vecteurs d'état on écrira alors pour une rotation d'un angle φ autour d'un axe $\vec{n}$:

$$\widehat{P}_{R_{\vec{n}}}(\varphi)|j, m_j\rangle = \sum_{m'} D^{(j)}_{m',m}(R_{\vec{n}}(\varphi))|j, m'_j\rangle \tag{IV.81-a}$$

où les éléments de matrice

$$D^{(j)}_{m'_j,m_j}(R_{\vec{n}}(\varphi)) = \langle j, m'_j|e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{J}.\frac{\vec{n}}{n}\varphi}|j, m_j\rangle \tag{IV.81-b}$$

sont encore appelés "Fonctions de Wigner"[22].
Remarquons que

$$[\hat{J}^2, \hat{P}_{R_{\vec{n}}}(\varphi)] = 0 \tag{IV.82}$$

ou encore

$$\begin{aligned} \hat{J}^2\hat{P}_{R_{\vec{n}}}(\varphi). \mid j, m_j\rangle &= \hat{P}_{R_{\vec{n}}}(\varphi)\hat{J}^2 \mid j, m_j\rangle \\ &= j(j+1)\hbar^2(\hat{P}_{R_{\vec{n}}}(\varphi). \mid j, m_j\rangle) \end{aligned} \tag{IV.83}$$

et la matrice

$$D^{(j)}(R_{\vec{n}}(\varphi)) =$$

formée par les éléments $D^{(j)}_{m',m}(R_{\vec{n}}(\varphi))$, est connue, en théorie des groupes, sous le nom de "représentation irréductible[23] de l'opérateur de rotation $\hat{P}_{R_{\vec{n}}}(\varphi)$".
En adoptant une base $\mid j, m_j\rangle$ proprement choisie, cette matrice peut toujours être ramenée en forme de blocs de dimension $2j+1$ composés par les éléments de matrice $D^{(j)}_{m'_j,m_j}$.

[22]E.P. Wigner (Group Theory, Academic Press 1959) a apporté des contributions importantes à la théorie du groupe des rotations.
[23]Pour plus de détails, voir les livres de Mécanique quantique de J.J. Sakurai ou de E. Merzbacher par exemple.

Si la rotation est exprimée à l'aide des angles d'Euler $\alpha,\ \beta,\ \gamma$ (voir figure IV.5), on obtient pour une valeur de j donnée[24] :

$$
\begin{aligned}
D^{(j)}_{m'_j,m_j}(\alpha,\ \beta,\ \gamma) &= \langle j, m'_j|e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{J}_z\alpha}\ e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{J}_y\beta}\ e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{J}_z\gamma}|j, m_j\rangle \\
&= e^{-i(m'_j+m_j)\alpha}\langle j, m'_j|e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{J}_y\beta}|j, m_j\rangle \qquad \text{(IV.84)}
\end{aligned}
$$

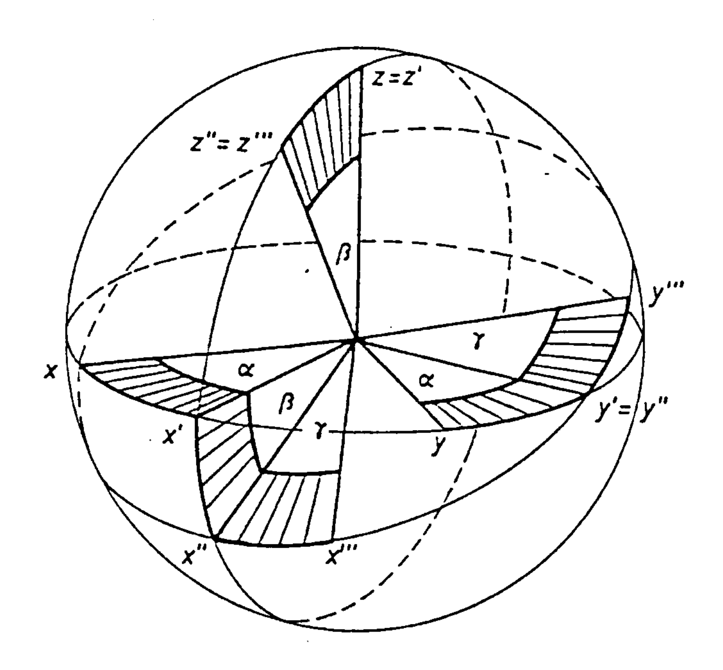


Figure IV.5 : *Angles d'Euler* $\alpha,\ \beta,\ \gamma$

Une rotation caractérisée par les angles d'Euler $\alpha,\ \beta,\ \gamma$ s'exprime par la matrice[25]

$$
\widehat{D}(\alpha,\ \beta,\ \gamma) = \widehat{P}_{R_{z''}}(\gamma).\widehat{P}_{R_{y'}}(\beta).\widehat{P}_{R_z}(\alpha) \qquad \text{(IV.85-a)}
$$

ou encore dans le système d'axes fixes

$$
\widehat{D}(\alpha,\ \beta,\ \gamma) = e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{J}_z\alpha}\ e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{J}_y\beta}\ e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{J}_z\gamma} \qquad \text{(IV.85-b)}
$$

[24]Il est parfois commode d'utiliser l'expression

$$
D^{(j)}(R_{\vec{n}}(\varphi)) = \sum_{\lambda=-j}^{+j} e^{-\lambda\varphi} \prod_{\lambda'\neq\lambda} \frac{\hbar\lambda' - \widehat{\vec{J}}.\frac{\vec{n}}{n}}{\hbar(\lambda'-\lambda)}
$$

[25]Voir par exemple : "Group Theory and Quantum Mechanics", M. Tinkham (ed. Mc Graw Hill 1964), p.101.

IV.6 *Représentation matricielle des opérateurs du moment angulaire*

Il est commode de choisir une représentation pour laquelle à la fois $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ sont diagonales, c.à.d. les états $\mid j, m_j\rangle$ ou dans le cas particulier de la représentation des coordonnées ($\hat{J} \equiv \widehat{L}$), les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$. Il vient alors :

$$\langle j, m_j \mid \hat{J}_z \mid j', m_j'\rangle = \hbar m_j \delta_{j+1}\ \delta_{j',j}\ \delta_{m_j',m_j} \tag{IV.86a}$$

et

$$\langle j, m_j \mid \hat{J}^2 \mid j', m_j'\rangle = \hbar^2 j\ (j+1)\ \delta_{j',j}\ \delta_{m_j',m_j} \tag{IV.86b}$$

En tenant compte des relations (IV.86), nous obtenons alors respectivement pour $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ les matrices en forme de blocs :

$\frac{1}{\hbar^2}\hat{J}^2 =$

	$\|0,0\rangle$	$\|1/2,+1/2\rangle$	$\|1/2,-1/2\rangle$	$\|1,+1\rangle$	$\|1,0\rangle$	$\|1,-1\rangle$	$\cdots$
$\|0,0\rangle$	0	0			0		
$\|1/2,+1/2\rangle$		3/4	0				
	0				0		0
$\|1/2,-1/2\rangle$		0	3/4				
$\|1,+1\rangle$				2	0	0	
$\|1,0\rangle$	0	0		0	2	0	0
$\|1,-1\rangle$				0	0	2	
$\vdots$	0	0			0		etc.

et

$\frac{1}{\hbar}\hat{J}_z =$

	$\|0,0\rangle$	$\|1/2,+1/2\rangle$	$\|1/2,-1/2\rangle$	$\|1,+1\rangle$	$\|1,0\rangle$	$\|1,-1\rangle$	$\cdots$
$\|0,0\rangle$	0	0			0		
$\|1/2,+1/2\rangle$		+1/2	0				
	0				0		
$\|1/2,-1/2\rangle$		0	−1/2				
$\|1,+1\rangle$				+1	0	0	
$\|1,0\rangle$	0	0		0	0	0	
$\|1,-1\rangle$				0	0	−1	
$\vdots$							etc.

La dimension des sous-matrices étant évidemment liée à la valeur de j. Nous remarquons également que la dimension des différents blocs (délimités par des traits pointillés) correspond à la dégénérescence (nombre de valeurs de m_j) pour une valeur déterminée de j.

Les matrices associées aux composantes $\hat{J}_x$ et $\hat{J}_y$ ne sont évidemment pas diagonales. Nous déterminerons d'abord les matrices associées aux opérateurs $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$ en procédant de la manière suivante : nous avons montré précédemment que

$$\hat{J}_+ \mid j, m_j\rangle = C_+ \mid j, m_j + 1\rangle \tag{IV.87}$$

où C_+ est une constante à déterminer. Or, comme $\hat{J}_-$ est le conjugué hermitien de $\hat{J}_+$, il vient de (IV.87) :

$$\langle j, m_j \mid \hat{J}_- = \langle j, m_j + 1 \mid C_+ \tag{IV.88}$$

et en multipliant (IV.87) par (IV.88),

$$\langle j, m_j \mid \hat{J}_- \hat{J}_+ \mid j, m_j\rangle = \mid C_+ \mid^2$$

ou encore

$$\begin{aligned} \mid C_+ \mid^2 &= \langle j, m_j \mid (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z) \mid j, m_j\rangle \\ &= \hbar^2 [j(j+1) - m_j^2 - m]\langle j, m_j \mid j, m_j\rangle \\ &= \hbar^2 [(j - m_j)(j + m_j + 1)] \end{aligned}$$

La phase de C_+ peut être choisie arbitrairement et est généralement prise égale à zéro. Il vient alors

$$C_+ = \hbar[(j - m_j)(j + m_j + 1)]^{\frac{1}{2}} \tag{IV.89}$$

et de manière similaire, en partant de

$$\hat{J}_- \mid j, m_j\rangle = C_- \mid j, m_j - 1\rangle \tag{IV.90}$$

on est conduit à l 'expression

$$C_- = \hbar[(j + m_j)(j - m_j + 1)]^{\frac{1}{2}} \tag{IV.91}$$

On en déduit les éléments de matrice suivants :

$$\langle j, m'_j \mid \hat{J}_+ \mid j, m_j\rangle = \hbar[(j - m_j)(j + m_j + 1)]^{\frac{1}{2}} \ \delta_{m'_j, m_j+1} \tag{IV.92}$$

et

$$\langle j, m'_j \mid \hat{J}_- \mid j, m_j\rangle = \hbar[(j + m_j)(j - m_j + 1)]^{\frac{1}{2}} \ \delta_{m'_j, m_j-1} \tag{IV.93}$$

Quelques exemples de matrices $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$ associées à des valeurs déterminées de j sont présentées ci-dessous :

1. Pour $j = 0$,

$$\hat{J}_+ = \hbar(0) \ ; \ \hat{J}_- = \hbar(0) \tag{IV.94}$$

2. Pour $j = \frac{1}{2}$,

$$\hat{J}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \ ; \ \hat{J}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{IV.95}$$

3. De même, on peut vérifier que pour $j = 1$ on a

$$\hat{J}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et } \hat{J}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \tag{IV.96}$$

4. et pour $j = 2$,

$$\hat{J}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et } \hat{J}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \tag{IV.97}$$

A partir de ces résultats, on obtient facilement les matrices $\hat{J}_x$ et $\hat{J}_y$ correspondantes car d'après la définition (IV.62 et IV.63) des opérateurs $\hat{J}_+$ et $\hat{J}_-$ on a

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \tag{IV.98}$$

et

$$\hat{J}_y = \frac{1}{2i}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-) \tag{IV.99}$$

D'où,

1. Pour $j = 0$,

$$\hat{J}_x = \hbar.0 \qquad \hat{J}_y = \hbar.0 \quad \text{et} \quad \hat{J}_z = \hbar.0 \tag{IV.100}$$

2. Pour $j = \frac{1}{2}$,

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \hat{J}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{IV.101}$$

et

$$\hat{J}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} ; \hat{J}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

3. Pour $j = 1$,

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} ; \hat{J}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \tag{IV.102}$$

et

$$\hat{J}_z = \hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} ; \hat{J}^2 = 2\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{IV.103}$$

1. Ce procédé peut être répété pour une valeur quelconque de j et donnera ainsi lieu à des matrices dont la dimension $2j + 1$ correspond à un sous-espace formé par les vecteurs d'état $\mid j, m\rangle$avec $m : -j, \ldots + j$.

   La représentation que nous avons utilisée n'est évidemment pas unique car une transformation unitaire (obtenue en rendant par exemple J_x diagonal au lieu de $\hat{J}_z$) fournirait une représentation aussi valable et dite représentation équivalente.
2. Construisez la représentation qui diagonalise $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_x$ dans le cas particulier $j = 1$.

IV.7 *Le spin d'une particule*

IV.7.1 Introduction

Aujourd'hui, nous savons qu'une particule telle qu'un noyau ou un électron possède un moment cinétique intrinsèque S en plus de son moment cinétique orbital L (comme par exemple le cas de l'électron de l'atome d'hydrogène que nous allons étudier en détail dans le chapitre suivant). Ce moment cinétique intrinsèque peut être mis en évidence par déflexion d'un faisceau de particules ou par résonance magnétique[26].
C'est en 1925 que Uhlenbeck et Goudsmit[27] ont été amenés à postuler l'existence d'un moment angulaire $\frac{\hbar}{2}$ pour le spin de l'électron, en vue d'expliquer la structure fine dans le spectre de l'atome d'hydrogène. Ce postulat a alors successivement expliqué les observations de A.H. Compton[28], qui trouvait un rapport gyromagnétique deux fois plus élevé

[26]Voir également le cours Electron, Atome, Molécule.
[27]G.E. Uhlenbeck et S.A. Gousmit, Naturwiss. **13**, 593 (1925).
[28]A.H. Compton, J. Franklin Inst. 192, **144** (1921).

que la valeur classique[29] et les mesures de Stern et Gerlach sur l'effet[30] Zeeman anomal. Rappelons que Pauli était d'ailleurs arrivé à une interprétation fort simple de la structure du tableau périodique des éléments en introduisant, comme un postulat, le principe d'exclusion (Ausschliessungsprinzip ou Pauli-Verbot), selon lequel deux électrons ne peuvent se trouver dans le même état quantique. Pour que cette interprétation soit possible, il est cependant indispensable d'adjoindre aux trois nombres quantiques $n,\ \ell,\ m_\ell$ un nombre quantique supplémentaire m_s susceptible de prendre deux valeurs seulement et qui semblait devoir être associé à un degré de liberté interne supplémentaire de l'électron.
Enfin, nous avons appris au paragraphe IV.5 que l'algèbre des moments angulaires qui est à la base du groupe des rotations prédisait bien des valeurs de moment angulaire j demi-entières : $\frac{1}{2},\ \frac{3}{2},\ \frac{5}{2},\ \ldots$ Par contre, cette notion n'apparaissait pas directement lors de la résolution de l'équation de Schrödinger pour le moment cinétique orbital (cf. paragraphe IV.3) car le spin ne possède pas d'équivalent classique, comme dans le cas du moment cinétique orbital. Ainsi, on ne peut trouver une coordonnée généralisée qui permet d'écrire le spin sous une forme classique

$$\vec{S} = \vec{r} \wedge \vec{p}_S$$

Quoi que conceptuellement peu satisfaisant, ceci est en réalité un avantage car, de ce fait, l'opérateur $\widehat{S}^2$ commute avec tout autre opérateur associé au mouvement dynamique du système quantique. Il en résulte que le spin est une constante du mouvement. Cette notion de spin apparaît d'ailleurs tout naturellement dans la théorie relativiste de Dirac[31].
Montrons maintenant avec plus de détails[32] comment l'expérience de Stern et Gerlach a conduit à la notion de "spin de l'électron".

IV.7.2 Le moment magnétique de l'électron

En électromagnétisme, nous avons appris que le moment magnétique associé à un courant $\vec{I}$ qui circule dans une boucle (voir figure IV.6) de rayon r est donné par[33]

$$\vec{\mathcal{M}} = \frac{\vec{r}}{\mid \vec{r} \mid} \wedge \vec{I} A \tag{IV.104}$$

où $A = \pi r^2$ est l'aire de la boucle.

[29] W. Pauli, Z. Physik **43**, 601 (1927).
[30] O. Stern et W. Gerlach, Z. Physik **7**, 249 (1921) ; Z. Physik **9**, 349 (1922), Ann. Physik 74, 673 (1924).
[31] Voir cours de 2ème licence et P.A.M. Dirac, Proc.Roy.Soc. London **117**, 610 (1928) et **118**, 351 (1928), ou encore P.A.M. Dirac, Principles of Quantum Mechanics, 4th revised edition, Clarendon Press, 1958.
[32] Rappelons que cette expérience a déjà été mentionnée au chapitre I.
[33] Voir p.ex. E.M. Purcell, Electricity and Magnetism, McGraw-Hill, 1965, chap.10.

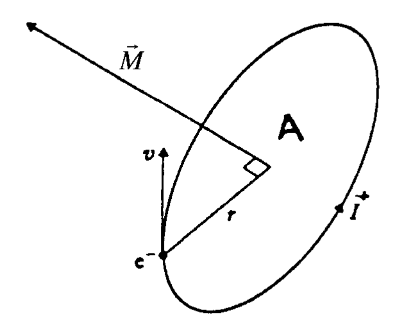


Figure IV.6 : *Moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ produit par un courant $\vec{I}$.*

Considérons par exemple l'électron de l'atome d'hydrogène.
Dans ce cas, le moment magnétique élementaire associé à la densité de charge $-\mid e \mid \mid \Psi(\vec{r},t)\mid^2 \ d\vec{r}$ vaut donc :

$$d\vec{\mathcal{M}} = \frac{\vec{r}}{2c} \wedge (-\mid e \mid \vec{j}(\vec{r},t)d\vec{r}) \tag{IV.105}$$

Or la densité de courant peut encore s'écrire (voir paragraphe II.2)[34]

$$\begin{aligned} \vec{j}(\vec{r},t)d\vec{r} &= \frac{\hbar}{2im}[\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*]d\vec{r} \\ &= \frac{1}{m}Re\left\{\Psi^*(\vec{r},t)\hat{\vec{p}}\ \Psi(\vec{r},t)\right\} d\vec{r} \end{aligned} \tag{IV.106}$$

On obtient finalement pour la valeur moyenne du moment magnétique orbital total de l'électron de masse m_0 et de charge $-\mid e \mid$

$$\langle\hat{\vec{\mathcal{M}}}_\ell(t)\rangle = -\frac{\mid e \mid}{2m_0c}\langle\Psi(t)\mid \hat{\vec{L}} \mid \Psi(t)\rangle \tag{IV.107}$$

où $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \wedge \hat{\vec{p}}$ est le moment cinétique orbital. Si nous plaçons ce système dans un champ magnétique $\vec{B_0}$, il en résulte un potentiel d'interaction

$$V = -\vec{\mathcal{M}}.\vec{B_0} \tag{IV.108}$$

Soit $\hat{H}_0$ l'hamiltonien non perturbé (par exemple celui du rotateur rigide) et si $\vec{B_0}$: $(0,0,B_0)$ est dirigé suivant l'axe $0z$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mathcal{M}}_z B_0 = \hat{H}_0 + \frac{\mid e \mid B_0}{2m_0c}\widehat{L}_z \tag{IV.109}$$

Ainsi, lorsque le système se trouve dans un état $\mid p\rangle$; $(\ell = 1;\ m_\ell = -1, 0, +1)$ sous l'effet du champ magnétique, le niveau $\mid p\rangle$ se décompose en 3 niveaux, comme le montre la figure IV.7.

---

[34] $Re\{\dots\}$ désigne la "partie réelle" de $\{\dots\}$.

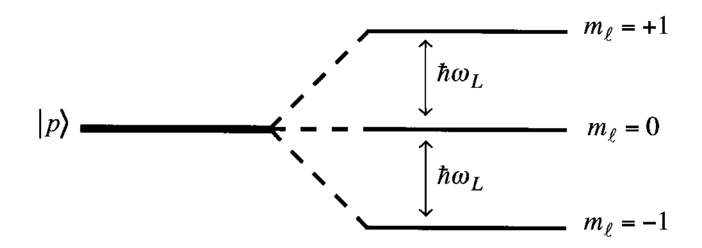


Figure IV.7 : *Eclatement Zeeman.*

Comme on a

$$\widehat{L}_z \; Y_{\ell,m_\ell} = \hbar m_\ell \; Y_{\ell,m_\ell}$$

$$E = \langle \hat{H} \rangle = E_0 + \hbar \; m_\ell \; \omega_L \qquad (m_\ell = 1, 0, -1)$$

$$\text{où } \omega_L = \frac{|\; e \;|\; B_0}{2m_0 c} \quad : \quad \text{fréquence angulaire de Larmor}$$

$$\text{et } \mu_B = \frac{|\; e \;|\; \hbar}{2m_0 c} \quad : \quad \text{le magnéton de Bohr}$$

C'est l'effet *Zeeman normal* qui donne lieu à une seule raie pour un électron se trouvant dans un état $|\; s\rangle = \; (\ell = 0, \; m_\ell = 0)$. Or Stern et Gerlach ont pu mettre en évidence deux raies.
Montrons maintenant que l'interprétation physique de ces deux raies nécessite l'introduction d'un moment magnétique supplémentaire, le moment magnétique associé au spin de l'électron.

IV.7.3 Expérience de Stern et Gerlach

De ce qui précède, nous pouvons donc dire qu'un atome de moment angulaire $\hat{\vec{J}}$ possède un moment magnétique

$$\hat{\vec{\mathcal{M}}} = -g \; \mu_B \frac{\hat{\vec{J}}}{\hbar} \tag{IV.110}$$

(où la constante sans dimensions g est le facteur de Landé qui vaut $g = 1$ pour le moment orbital $\hat{\mathcal{M}}_\ell$ (IV.107)) et que la valeur moyenne de sa composante $\hat{\mathcal{M}}_z$ vaut $-gm\mu_B$.
Bien que l'existence de ce moment magnétique atomique permette d'expliquer l'effet Zeeman normal, il est à remarquer que les déplacements de fréquence observés peuvent être expliqués classiquement.
On obtiendrait par contre un contrôle simple de la théorie quantique en mesurant directement le moment magnétique des atomes selon une direction déterminée, car on devrait trouver nécessairement un nombre entier de magnéton de Bohr. Lorsqu'on plonge un

atome dans un champ magnétique non uniforme[35], l'atome subit une force $\vec{F} = -\nabla V$ de composantes

$$F_x = \vec{\mathcal{M}}.\frac{\partial \vec{B}}{\partial x} \tag{IV.111}$$

$$F_y = \vec{\mathcal{M}}.\frac{\partial \vec{B}}{\partial y} \tag{IV.112}$$

et

$$F_z = \vec{\mathcal{M}}.\frac{\partial \vec{B}}{\partial z} \tag{IV.113}$$

qui modifie sa trajectoire.
Une expérience basée sur ce principe a été réalisée par Stern et Gerlach au moyen de l'appareil représenté schématiquement par la figure IV.8.a et IV.8.b.

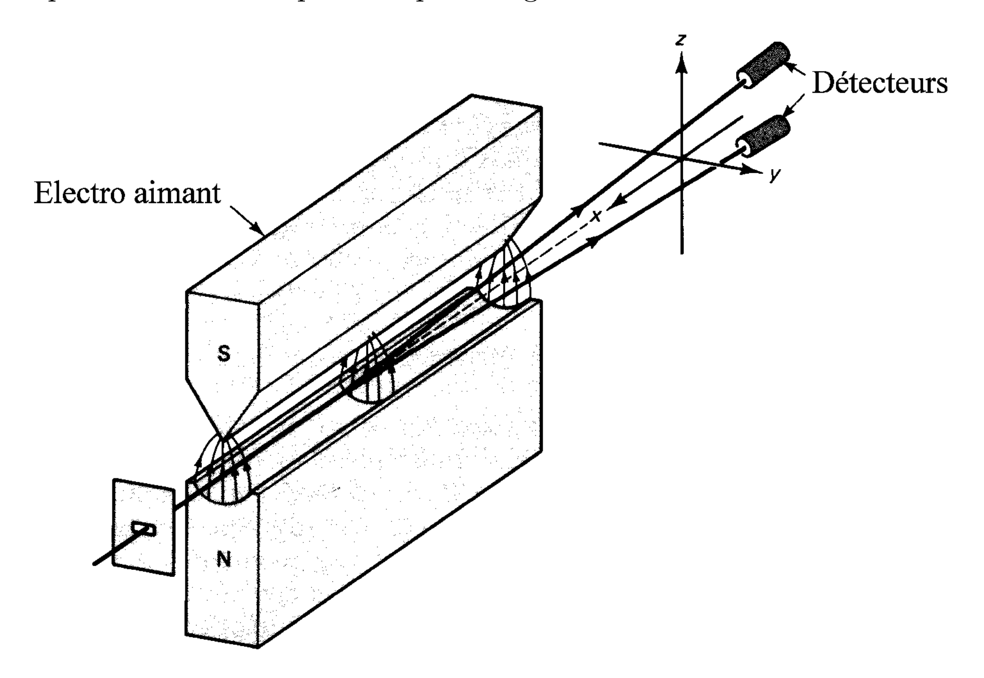


Figure IV.8.a : *Appareil de Stern-Gerlach permettant la mesure de la composante z du moment magnétique.*

[35]Au contraire, si le champ magnétique est uniforme, l'énergie potentielle $V = -\vec{\mathcal{M}}.\vec{B}$ ne dépend que de l'orientation du dipôle et ne donne lieu qu'à un couple $\vec{C} = \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}$ dont le seul effet est, du point de vue classique, de faire tourner le plan de l'orbite autour de $\vec{B}$ avec la vitesse angulaire de précession de Larmor $\dot{\omega}_L$; $\vec{\mathcal{M}}.\vec{B}$ restant constant (c.-à-d. étant intégrale première du mouvement).

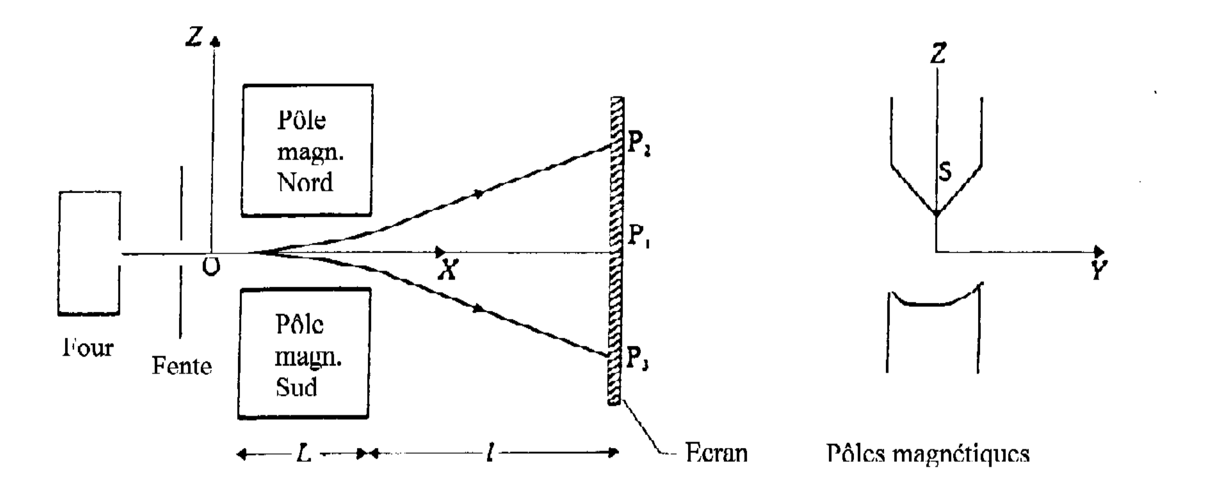


Figure IV.8.b : *Appareil de Stern-Gerlach.*

Dans une enceinte où règne un vide poussé se trouve un petit four contenant du sodium que l'on évapore lentement ; les atomes de Na s'échappent de ce four par une mince fente et se déplacent en ligne droite dans l'enceinte convenablement vidée. Le jet atomique, collimaté par des diaphragmes adéquats, rase l'arête constituée par un des pôles d'un électro-aimant dont l'autre pôle présente une forme cylindrique centrée sur l'arête en question. Le jet atomique passe donc dans une région où le champ magnétique présente un gradient très élevé ; les atomes qui se meuvent dans le plan de symétrie de l'appareil subissent la plus grande déviation ; ils sont soumis à la force

$$\vec{F} = (0, 0; \mathcal{M}_z \frac{\partial B}{\partial z})$$

La détermination expérimentale de la déviation totale maxima, relevée sur un écran où les atomes de sodium viennent se condenser, fournit donc une mesure de $\mathcal{M}_z$.
En l'absence de champ magnétique, le pinceau atomique laisse sur l'écran une trace rectiligne représentée à la figure IV.9.a.

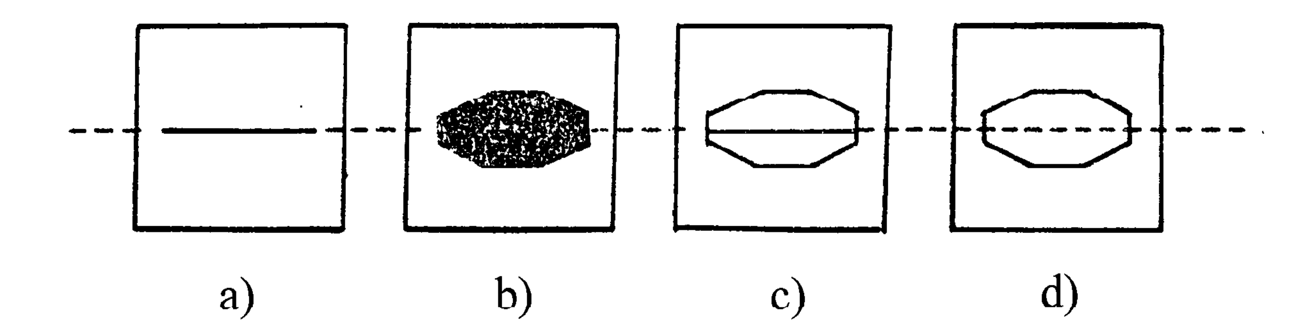


Figure IV.9 : *Traces possibles du faisceau d'atomes de sodium.*

En présence de champ, l'image est toute différente selon que l'on analyse l'expérience du point de vue classique ou quantique. Dans le premier cas, toutes les orientations sont a priori possibles et également probables, de sorte que l'on devrait observer une bande d'énergie. Si tous les atomes avaient la même vitesse, cette bande aurait deux bords nets, correspondant aux moments extrêmes $\pm \mid \vec{\mathcal{M}} \mid$ et une intensité constante (cf. partie centrale de la fig. IV.9.b, les parties marginales correspondant aux atomes passés trop loin du plan de symétrie de l'appareil). Du point de vue de la théorie de Schrödinger au contraire, seules les valeurs avec $m_\ell = -\ell, \ -\ell+1, \dots, \ +\ell$ sont possibles de sorte que l'on devrait obtenir $2\ell + 1$ raies fines (fig. IV.9.c pour $\ell = 1$) si tous les atomes de Na possédaient la même vitesse. En fait, le jet atomique n'est pas monocinétique : il présente une distribution de vitesse maxwellienne qui vient élargir les raies prévues et les rendre floues, insuffisamment toutefois pour masquer le phénomène.
Or la raie observée par Stern et Gerlach était nettement fendue en deux plages (cf. figures IV.9.d et IV.10), ce qui écartait indiscutablement le mécanisme classique. De plus, les déviations des deux composantes correspondaient à des valeurs de $\mathcal{M}_z$ égales et opposées valant très sensiblement un magnéton de Bohr ($= \mu_B$). Au début, on avait cru trouver là une belle confirmation de la théorie de Bohr, le résultat étant interprétable en supposant que $\ell = 1$ et que la raie correspondant à $m = 0$ ne se manifeste pas. Mais en fait, cette dernière hypothèse n'a jamais pu être justifiée et de plus la position du sodium dans le tableau périodique indique que la configuration électronique fondamentale, $1s^2\ 2s^2\ 3p^6\ 3s$, de l'atome correspond à un électron extérieur s et non p (les couches complètes ne possédant pour leur part aucun moment cinétique ou magnétique). Or, dans cet état l'électron n'est doué d'aucun moment cinétique orbital ($\ell = 0$). L'expérience de Stern et Gerlach montre cependant que, dans ces conditions, la composante z du moment magnétique de l'électron ne peut posséder que les valeurs $\pm\mu_B$ auxquelles nous devons associer deux valeurs égales et opposées de $\hat{J}_z$; comme ces moments ne peuvent être dûs aux mouvements de translation orbitale de l'électron, Uhlenbeck et Goudschmidt ont admis qu'il s'agissait de moments intrinsèques dûs à un degré de liberté interne de l'électron.

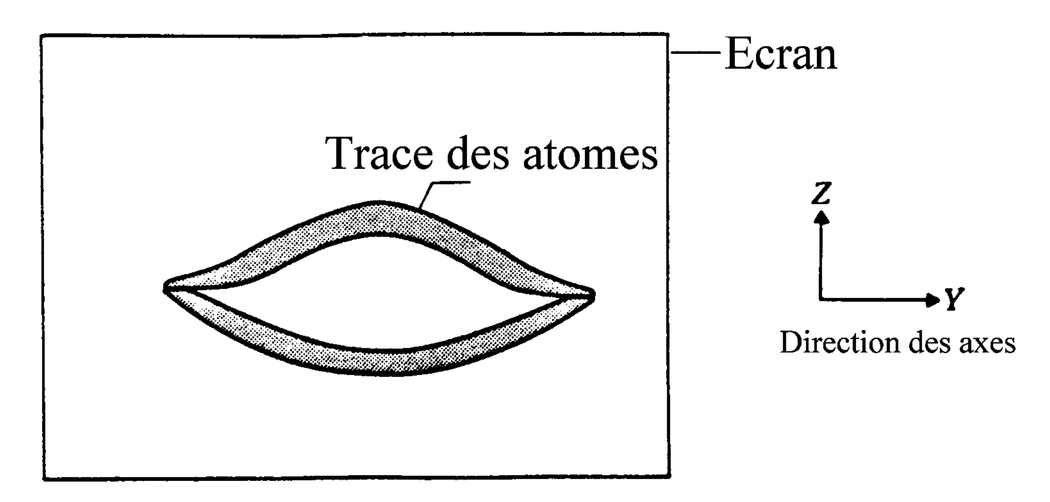


Figure IV.10 : *Résultat de l'expérience de Stern-Gerlach*[36].

[36]En 1927, Phipps et Taylor obtenaient des résultats similaires à l'aide d'un faisceau d'atomes d'hydrogène dans leur état fondamental.

A cette époque, la nouvelle mécanique n'avait pas encore apparu et l'on acceptait l'ancienne théorie de Bohr-Sommerfeld, où des particules ponctuelles décrivaient des trajectoires classiques. C'est ainsi que Uhlenbeck et Goudschmidt complétèrent ce modèle en se représentant l'électron sous la forme d'une sphère chargée électriquement et tournant sur elle-même : "the spinning electron".
C'est pourquoi on a gardé le nom "spin" pour désigner le degré de liberté interne de l'électron, bien que l'image beaucoup trop classique d'Uhlenbeck et Goudschmidt soit certainement fort éloignée de la réalité, ainsi que Pauli l'avait immédiatement remarqué. Nous verrons en effet que le spin est une propriété essentiellement quantique, sans correspondant classique et parfaitement compatible avec le modèle de particule ponctuelle que nous avons adopté pour l'électron, ce qui serait difficilement concevable du point de vue classique. Il n'en reste pas moins que le caractère extrêmement intuitif du modèle d'Uhlenbeck et Goudschmidt peut encore être utile lorsque l'on cherche à se représenter de façon imagée les phénomènes dûs au spin, à condition toutefois de n'utiliser de telles interprétations que très prudemment.

IV.7.4 Vecteur d'état et opérateur de spin

Montrons maintenant comment, en partant de l'expérience de Stern et Gerlach, on peut construire la théorie du spin de l'électron. Rappelons que les résultats de cette expérience peuvent être expliqués à condition d'ajouter à l'hamiltonien (IV.109) un terme d'interaction de la forme

$$V_S = -\vec{\mathcal{M}}_s.\vec{B} \tag{IV.114}$$

où, par analogie avec le moment magnétique orbital $\vec{\mathcal{M}}_\ell$, on introduit un moment magnétique de spin $\vec{\mathcal{M}}_s$ qui est lié au moment cinétique de spin $\vec{S}$, par la relation

$$\vec{\mathcal{M}}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \tag{IV.115}$$

Ici, la constante g_s est le facteur de Landé du spin.
De plus, le moment cinétique de spin S doit alors satisfaire aux relations

$$\widehat{S}^2 \mid s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) \mid s, m_s\rangle \tag{IV.116}$$

et

$$\widehat{S}_z \mid s, m_s\rangle = \hbar m_s \mid s, m_s\rangle \tag{IV.117}$$

les $\mid s, m_s\rangle$ étant respectivement les vecteurs propres de $\widehat{S}^2$ et $\widehat{S}_z$ avec comme valeurs propres $s(s+1)\hbar^2$ et $m_s\hbar$ où m_s peut prendre $2s+1$ valeurs $(-s,\ -s+1, \dots,\ s)$.

Or l'expérience indique que la composante z du moment magnétique ne peut posséder que les deux valeurs $\pm\mu_B$. En conséquence, il faut que[37]

$$s = \frac{1}{2} \tag{IV.118}$$

de manière à avoir

$$m_s = \pm\frac{1}{2} \tag{IV.119}$$

Dans ce cas, l'expression (IV.115) fournit pour la valeur moyenne de $\mathcal{M}_z$ les valeurs $\pm g_s\frac{\mu_B}{2}$ et l'accord avec l'expérience est réalisé lorsque le facteur de Landé du spin vaut[38] $g_s = 2$. Cette valeur a été confirmée par les mesures d'Einstein et de Haas sur un barreau ferromagnétique en rotation autour d'un axe[39]. Les bases de la théorie du spin sont donc contenues dans les relations (IV.114) à (IV.118 et IV.119). Afin d'obtenir une expression des opérateurs $\widehat{S}^2$, $\widehat{S}_z$, $\widehat{S}_x$, $\widehat{S}_y$ et les deux vecteurs de base $\mid s, m_s\rangle$ avec $m_s = \pm\frac{1}{2}$ il suffit d'appliquer l'algèbre des moments angulaires (cf. paragraphe IV.5) à la théorie du spin, c.-à-d. pour $j = s = \frac{1}{2}$. Il vient :

$$\langle\frac{1}{2}, m'_s \mid \widehat{S}^2 \mid \frac{1}{2}, m_s\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2\delta_{m'_s,m_s} \tag{IV.120}$$

$$\langle\frac{1}{2}, m'_s \mid \widehat{S}_z \mid \frac{1}{2}, m_s\rangle = \hbar m_s\delta_{m'_s,m_s} \tag{IV.121}$$

[37]Il est à remarquer que ce facteur 1/2 découle univoquement des relations de l'algèbre des opérateurs de moment angulaire, c.-à-d. de la structure du groupe de rotation correspondant à une représentation irréductible de degré 2 de ce groupe. Par suite, nous devons considérer que les valeurs propres d'une composante de moment cinétique de spin de l'électron sont rigoureusement $+\frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$. Aussi ne devons-nous pas nous étonner de retrouver les mêmes valeurs pour d'autres particules élémentaires, telles que le proton ou le neutron, ou même pour des particules complexes telles que certains noyaux atomiques. Toutes ces particules sont dites posséder le spin 1/2.

[38]En ce qui concerne le moment magnétique de spin de l'électron

$$\mid \mathcal{M}_s \mid = g_S\frac{\mu_B}{2}$$

en plus de l'expérience, la théorie relativiste de Dirac conduit également à un moment magnétique de spin égal à

$$\mid \mathcal{M}_s \mid = g_s\frac{\mu_B}{2} \text{ avec } g_s = 2(1 + \frac{1}{2\pi}\frac{e^2}{\hbar c} + \dots) \sim 2,00232$$

où les corrections sont essentiellement dues à la quantification du champ électromagnétique.

[39]Cette expérience conduit au rapport gyromagnétique

$$\gamma = \frac{\mid \vec{\mathcal{M}}_S \mid}{\mid \vec{S} \mid} = g_S\frac{e}{2m_0c} = \frac{e}{m_0c}$$

c.-à-d. $g_S = 2$. [Voir par exemple : B. Cagnac, J.-C. Pebay-Peyroula, "Physique atomique : Tome 1", page 210 (éd. Dunod 1983) et le cours "Electron-Atome-Molécule].

$$\langle\frac{1}{2}, m'_s \mid \widehat{S}_\pm \mid \frac{1}{2}, m_s\rangle = \hbar\left[\left(\frac{1}{2} \mp m_s\right)\left(\frac{3}{4} \pm m_s\right)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{m'_s, m_s \pm 1} \qquad \text{(IV.122)}$$

c'est-à-dire

$$\widehat{S}^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.123)}$$

$$\widehat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.124)}$$

$$\widehat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.125)}$$

$$\widehat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.126)}$$

$$\widehat{S}_x = \frac{1}{2}(\widehat{S}_+ + \widehat{S}_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.127)}$$

et

$$\widehat{S}_y = \frac{i}{2}(\widehat{S}_- - \widehat{S}_+) = \frac{i\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.128)}$$

Ici il est utile d'introduire les matrices de Pauli[40]

$$\hat{\sigma}_x = \frac{2}{\hbar}\widehat{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.129)}$$

$$\hat{\sigma}_y = \frac{2}{\hbar}\widehat{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.130)}$$

$$\hat{\sigma}_z = \frac{2}{\hbar}\widehat{S}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.131)}$$

Nous remarquons de suite que les vecteurs propres de $\widehat{S}_z$ et $\widehat{S}^2$ sont respectivement

$$\mid \xi_+\rangle = \mid \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \mid +z\rangle \qquad \text{(IV.132)}$$

[40] C'est sur les bases discutées dans le présent paragraphe et dont l'origine profonde a été expliquée ultérieurement par la théorie relativiste du spin de Dirac que "Pauli" a construit la théorie non relativiste du spin valable pour $\frac{p^2}{2m_0} \ll m_0 c$.

$$| \xi_- \rangle =| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv | -z \rangle \tag{IV.133}$$

si nous adoptons la convention que la fonction de spin $| \xi_+ \rangle$ correspond à un spin qui pointe dans la direction positive de l'axe $0z$. C'est la base la plus commode, bien que nous pourrions également travailler dans la base qui rend à la fois $\widehat{S}_x$ (ou $\widehat{S}_y$) et $\widehat{S}^2$ diagonales. Jusqu'à présent, nous nous sommes concentrés sur la partie spinorielle de la fonction d'onde de l'électron, mais en géneral celle-ci depend aussi de la position $\vec{r}$ et du temps t. Ainsi, pour un électron de spin $S = \frac{1}{2}$ on écrira la fonction d'onde sous la forme

$$\Psi(\vec{q}, t) = \Psi_+(\vec{r}, t) \mid \xi_+ \rangle + \Psi_-(\vec{r}, t) \mid \xi_- \rangle \tag{IV.134}$$

ou encore[41]

$$\Psi(\vec{q}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{r}, t) \\ \Psi_-(\vec{r}, t) \end{pmatrix} \tag{IV.135}$$

où $\vec{q}$ désigne à la foi la variable $\vec{r}$ et celle du spin. La quantité $| \Psi_+(\vec{r}, t) |^2 \; d\vec{r}$ est donc la probabilité pour que l'électron se trouve dans un élément de volume $d\vec{r}$, situé au point $\vec{r}$, et dans un état quantique où $\langle (\hat{\vec{\mathcal{M}}}_s)_z \rangle = -\mu_B$, inversément $| \Psi_-(\vec{r}, t) |^2 \; d\vec{r}$ probabilité pour que l'électron se trouve dans le même élément de volume et dans l'état quantique où $\langle (\hat{\vec{\mathcal{M}}}_s)_z \rangle = +\mu_B$.
La probabilité totale de présence dans $d\vec{r}$ est donc

$$| \Psi |^2 \, d\vec{r} = \{| \Psi_+ |^2 + | \Psi_- |^2\} d\vec{r} \tag{IV.136}$$

et la condition de normalisation de $\Psi(q, t)$ s'écrit maintenant

$$\langle \Psi \mid \Psi \rangle = \int \left\{ | \Psi_+(\vec{r}) |^2 + | \Psi_-(\vec{r}) |^2 \right\} d\vec{r} = 1$$

Remarquons que le "spin" est bien une propriété essentiellement quantique car contrairement au moment cinétique orbital $\langle | \hat{\vec{L}} | \rangle = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$ pour lequel une limite classique $(\hbar \to 0, \; \ell \to \infty)$ est tout à fait possible, il n'en est rien pour le moment cinétique de spin

$$\langle | \hat{\vec{S}} | \rangle = \hbar\sqrt{s(s+1)}$$

qui pour $\hbar \to 0, \; s = \frac{1}{2}$ disparaît.

[41]Dans ce cas le vecteur d'état est "favorisé". Ceci se produit seulement lorsque les variables d'espace et de spin sont non corrélées. Dans ce cas les mesures sur le spin sont indépendantes de la position de la particule.

Suggestions : vérifiez les relations de commutation

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\ \hat{\sigma}_z\ ;\ \hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{1}$$
$$[\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2i\ \hat{\sigma}_x$$
$$[\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = 2i\ \hat{\sigma}_z$$

et

$$[\widehat{S}_x, \widehat{S}_y] = i\hbar\ \widehat{S}_z$$
$$[\widehat{S}_y, \widehat{S}_z] = i\hbar\ \widehat{S}_x$$
$$[\widehat{S}_z, \widehat{S}_x] = i\hbar\ \widehat{S}_y$$

En diagonalisant les matrices $\widehat{S}_x$ et $\widehat{S}_y$, montrez que les vecteurs et valeurs propres de ces matrices sont respectivement :

1. Pour $\widehat{S}_x$:

$$\begin{aligned} \mid \xi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ +1 \end{pmatrix} \qquad \text{avec } m_s = \frac{1}{2} \\ \mid \xi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \qquad \text{avec } m_s = -\frac{1}{2} \end{aligned} \tag{IV.137}$$

2. Pour $\widehat{S}_y$:

$$\mid \xi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \qquad \text{avec } m_s = \frac{1}{2} \tag{IV.138}$$
$$\mid \xi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \qquad \text{avec } m_s = -\frac{1}{2} \tag{IV.139}$$

IV.7.5 Précession du spin dans un champ magnétique

Considérons un électron de spin $\frac{1}{2}$ qui pointe originalement suivant $0x$ (c.-à-d. dont l'état propre est $\mid \xi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ avec comme valeur propre $\frac{\hbar}{2}$ au temps $t = 0$).
Montrons que, tout comme dans le cas classique, cet électron, placé dans un champ magnétique $\vec{B_0}$, subit un mouvement de précession autour de $\vec{B_0}$, à la fréquence de Larmor $\omega_L = g_s\frac{|e|B_0}{2m_0c} \sim \frac{|e|B_0}{m_0c}$.

Pour simplifier, nous supposerons que le centre de masse de l'électron est au repos[42]. Si $\vec{B}_0 : \ (0, 0, B_0)$, l'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$\hat{H} = -\vec{\mathcal{M}}_s.\vec{B}_0 = -\left(-g_s \frac{\mid e \mid \hbar}{2m_0 c} \frac{\widehat{S}_z}{\hbar}\right).B_0 = \frac{\hbar\omega_L}{2}\hat{\sigma}_z \tag{IV.140}$$

et l'équation d'évolution devient

a) Résolution dans le schéma de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{\hbar\omega_L}{2}\hat{\sigma}_z\Psi \tag{IV.141}$$

ou encore

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\Psi_+(t)\\ \Psi_-(t)\end{pmatrix} &= \frac{\hbar\omega_L}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Psi_+(t)\\ \Psi_-(t)\end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar\omega_L}{2}\begin{pmatrix}\Psi_+(t)\\ -\Psi_-(t)\end{pmatrix} \end{aligned}$$

c'est-à-dire

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi_+(t) = -i\frac{\omega_L}{2}\Psi_+(t)$$

et

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi_-(t) = i\frac{\omega_L}{2}\Psi_-(t)$$

Or en $t = 0$ on a $\begin{pmatrix}\Psi_+(0)\\ \Psi_-(0)\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\ 1\end{pmatrix}$

d'où

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= \begin{pmatrix}\Psi_+(t)\\ \Psi_-(t)\end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}e^{-i\frac{\omega_L}{2}t}\\ e^{i\frac{\omega_L}{2}t}\end{pmatrix} \\ |\Psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{e^{-i\frac{\omega_L}{2}t} \mid \xi_+\rangle + e^{i\frac{\omega_L}{2}t} \mid \xi_-\rangle\right\} \end{aligned} \tag{IV.142}$$

avec $\mid \xi_+\rangle = \begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}$ et $\mid \xi_-\rangle = \begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}$.

[42]Dans le cas présent nous sommes intéressés par les problèmes pour lesquels les mesures sur le spin sont indépendantes de la position de la particule. C'est le cas des expériences de résonance magnétique nucléaire.

Montrons qu'en $t = \frac{\pi}{2\omega_L}$, $\Psi(t)$ est fonction propre de $\widehat{S}_y$
En effet

$$\left|\Psi\left(t = \frac{\pi}{2\omega_L}\right)\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{-i\frac{\pi}{4}} \\ e^{i\frac{\pi}{4}} \end{pmatrix}$$

d'où

$$\begin{aligned} \widehat{S}_y\left|\Psi\left(\frac{\pi}{2\omega_L}\right)\right\rangle &= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{-i\frac{\pi}{4}} \\ e^{i\frac{\pi}{4}} \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2\sqrt{2}}\begin{pmatrix} -i\, e^{i\frac{\pi}{4}} \\ i\, e^{-i\frac{\pi}{4}} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{-i\frac{\pi}{4}} \\ e^{i\frac{\pi}{4}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

c.-à-d.

$$\widehat{S}_y\left|\Psi\left(\frac{\pi}{2\omega_L}\right)\right\rangle = \frac{\hbar}{2}\left|\Psi\left(\frac{\pi}{2\omega_L}\right)\right\rangle$$

Nous pouvons donc affirmer que, en $t = \frac{\pi}{2\omega_L}$, le spin pointe dans la direction $0y$. Par contre, en $t = \frac{\pi}{\omega_L}$, $\Psi(t)$ est fonction propre de $\widehat{S}_x$ avec comme valeur $-\frac{\hbar}{2}$, tandis qu'en $t = \frac{3\pi}{\omega_L}$, $\Psi(t)$ est fonction propre de $\widehat{S}_y$ avec comme valeur propre $-\frac{\hbar}{2}$. La figure IV.11 indique schématiquement la précession du spin autour de l'induction magnétique $\vec{B}_0$ qui est parallèle à l'axe z.

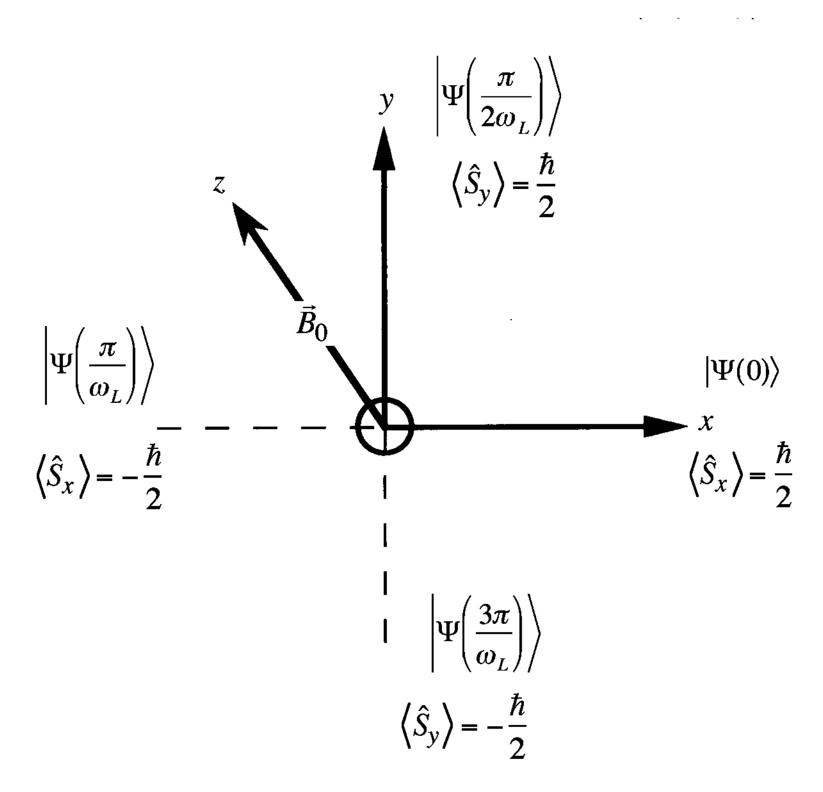


Figure IV.11 : *Précession du spin autour de $\vec{B}_0$.*

b) Résolution dans le schéma de Heisenberg
Suggestion :
On détermine alors la dépendance temporelle de $\vec{S}(t)$ soit par la relation

$$\widehat{\vec{S}}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t}\widehat{\vec{S}}(0)e^{-\frac{i}{\hbar}\widehat{H}t}$$

ou en résolvant les équations de mouvement

$$\begin{aligned}
\dot{\widehat{S}}_x(t) &= \frac{i}{\hbar}\left[\widehat{H}, \widehat{S}_x\right] = -\omega_L \widehat{S}_y \\
\dot{\widehat{S}}_y(t) &= \frac{i}{\hbar}\left[\widehat{H}, \widehat{S}_y\right] = \omega_L \widehat{S}_x \\
\dot{\widehat{S}}_z(t) &= \frac{i}{\hbar}\left[\widehat{H}, \widehat{S}_z\right] = 0
\end{aligned}$$

dont les solutions sont

$$\begin{aligned}
\widehat{S}_x(t) &= \widehat{S}_x(0)\cos\omega_L t - \widehat{S}_y(0)\sin\omega_L t \\
\widehat{S}_y(t) &= \widehat{S}_y(0)\cos\omega_L t - \widehat{S}_x(0)\sin\omega_L t \\
\widehat{S}_z(t) &= \text{constante}
\end{aligned}$$

Remarquons que le membre de droite des équations de mouvement n'exprime rien d'autre que le couple $\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{\mathcal{M}}_S \wedge \vec{B}_0$ associé au mouvement de précession du spin, comme le montre la figure IV.12.

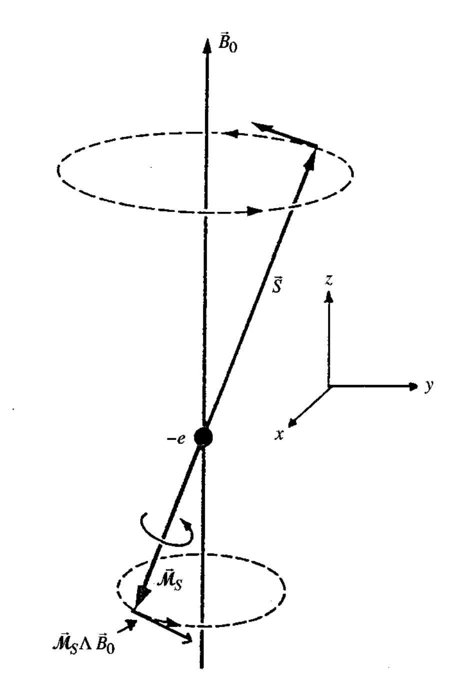


Figure IV.12 : *Précession de Larmor caractérisée par le couple* $\vec{C} = \vec{\mathcal{M}}_S \wedge \vec{B}_0 \equiv \frac{d\vec{S}}{dt}$

Nous savons en effet que les valeurs moyennes quantiques $\langle \widehat{S}_x \rangle$, $\langle \widehat{S}_y \rangle$ et $\langle \widehat{S}_z \rangle$ satisfont aux équations de mouvement classique (cf. Théorème d'Ehrenfest).
Par ailleurs, nous pouvons facilement vérifier que la valeur moyenne

$$\begin{aligned}\langle \widehat{S}_x \rangle &= \langle \Psi(0)|\widehat{S}_x(t)|\Psi_0\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2}\cos\omega_L t\end{aligned}$$

et de même

$$\langle \widehat{S}_y \rangle = \frac{\hbar}{2}\sin\omega_L t$$

Le spin tourne donc bien à la fréquence de Larmor ω_L autour de l'axe z.
Si le spin est décrit par le vecteur d'état $|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{e^{-\frac{i\omega_L t}{2}}|\xi_+\rangle + e^{\frac{i\omega_L t}{2}}|\xi_-\rangle\right\}$, montrez que la probabilité de trouver le spin suivant $0x$ vaut $\cos^2\frac{\omega_L t}{2}$.

IV.7.6 Addition de spins

Très souvent, on se trouve devant un système quantique composé de deux particules, dont chacune possède un spin $\frac{1}{2}$. C'est le cas de l'atome d'hélium (2 électrons) ou de la molécule d'hydrogène (2 protons).
Soit $\vec{S_1}$ et $\vec{S_2}$ le spin de la particule (1) et (2) respectivement, il vient[43] :

$$\widehat{S}^2 = (\widehat{\vec{S_1}} + \widehat{\vec{S_2}})^2 = \widehat{S}_1^2 \otimes (\hat{1}) + (\hat{1}) \otimes \widehat{S}_2^2 + 2\widehat{\vec{S_1}} \otimes \widehat{\vec{S_2}} \qquad \text{(IV.143-a)}$$

et

$$\widehat{S}_z = (\widehat{\vec{S}_1})_z \otimes (\hat{1}) + (\hat{1}) \otimes (\widehat{\vec{S}_2})_z \qquad \text{(IV.143-b)}$$

Les relations (IV.143) montrent que nous pouvons construire des fonctions de spin à l'aide des produits directs[44]

$$| \xi_+(1)\rangle \otimes | \xi_+(2)\rangle \qquad \text{(IV.144-a)}$$
$$| \xi_+(1)\rangle \otimes | \xi_-(2)\rangle \qquad \text{(IV.144-b)}$$
$$| \xi_-(1)\rangle \otimes | \xi_+(2)\rangle \qquad \text{(IV.144-c)}$$
$$| \xi_-(1)\rangle \otimes | \xi_-(2)\rangle \qquad \text{(IV.144-d)}$$

où $| \xi_+(1)\rangle$ et $| \xi_-(1)\rangle$ sont vecteurs propres de $\widehat{S}_1^2$ et $(\widehat{S}_1)_z$ et $| \xi_+(2)\rangle$; $| \xi_-(2)\rangle$ sont vecteurs propres de $\widehat{S}_2^2$ et $(\widehat{S}_2)_z$.

[43] L'espace d'Hilbert du système des deux particules est alors le produit tensoriel $E = E^{(1)} \otimes E^{(2)}$.
[44] ou de leur combinaison linéaire.

En d'autres termes, nous cherchons les combinaisons linéaires des produits (IV.144) qui diagonalisent à la fois $\widehat{S}^2$ et $\widehat{S}_z$.
Or

$$\widehat{S}_z \mid \xi_+(1)\rangle\otimes \mid \xi_+(2)\rangle = [(\widehat{\vec{S}}_1)_z(\hat{1}) + (\hat{1}) \otimes (\widehat{\vec{S}}_2)_z] \mid \xi_+(1)\rangle\otimes \mid \xi_+(2)\rangle = \hbar \mid \xi_+(1)\rangle\otimes \mid \xi_+(2)\rangle$$

De même, on peut montrer que $\mid \xi_+(1)\rangle\otimes \mid \xi_-(2)\rangle$ et $\mid \xi_-(1)\rangle\otimes \mid \xi_+(2)\rangle$ sont vecteurs propres de $\widehat{S}_z$ avec comme valeur propre 0 et $\mid \xi_-(1)\rangle\otimes \mid \xi_-(2)\rangle$ est vecteur propre de $\widehat{S}_z$ avec comme valeur propre $-\hbar$.
Par ailleurs,

$$\hat{\vec{S}}_1.\hat{\vec{S}}_2 = \frac{1}{2}\left(\widehat{\vec{S}_{1+}} \otimes \widehat{\vec{S}_{2-}} + \widehat{\vec{S}_{1-}} \otimes \widehat{\vec{S}_{2+}}\right) + (\widehat{\vec{S}}_1)_z \otimes (\widehat{\vec{S}}_2)_z \tag{IV.145}$$

En tenant compte des résultats suivants :

$$\widehat{S}_{1+} \mid \xi_+(1)\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \tag{IV.146}$$

$$\hat{\vec{S}}_{1-} \mid \xi_+(1)\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \mid \xi_-(1)\rangle \tag{IV.147}$$

$$\hat{\vec{S}}_{1-} \mid \xi_-(1)\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \tag{IV.148}$$

$$\hat{\vec{S}}_{1+} \mid \xi_-(1)\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \mid \xi_+(1)\rangle \tag{IV.149}$$

on obtient finalement :

$$\begin{aligned}
\widehat{S}^2 \mid \xi_+(1)\rangle\otimes \mid \xi_+(2)\rangle &= (\widehat{S}_1^2 + \widehat{S}_2^2 + 2\widehat{\vec{S}}_1 \otimes \widehat{\vec{S}}_2) \mid \xi_+(1)\rangle\otimes \mid \xi_+(2)\rangle \\
&= \left(\frac{3}{2}\hbar^2 + 2\left(\frac{\hbar}{2}\right)^2\right) \mid \xi_+(1)\rangle\otimes \mid \xi_+(2)\rangle \\
&= 2\hbar^2 \mid \xi_+(1)\rangle\otimes \mid \xi_+(2)\rangle
\end{aligned} \tag{IV.150}$$

Il s'en suit que $\mid \xi_+(1)\rangle \mid \xi_+(2)\rangle$ correspond aux deux spins (1) et (2) en parallèle dont la valeur propre de $\widehat{S}^2$ correspond à $s(s+1)\hbar^2$ avec $s = 1$ et celle de $\widehat{S}_z$ vaut $\frac{1}{2}\hbar + \frac{1}{2}\hbar = \hbar$.

Le tableau IV.2 rassemble les résultats pour ce système quantique.

Orientation des spins	$\widehat{S}_z$	$\widehat{S}^2$	Vecteur propre	Dégéné--rescence	Parité
$\uparrow\uparrow$	$\hbar$	$2\hbar^2$	$\lvert\xi_{1,1}\rangle = \lvert\xi_+(1)\rangle \otimes \lvert\xi_+(2)\rangle$	triplet	symétrique
$\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow$	0	$2\hbar^2$	$\lvert\xi_{1,0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\lvert\xi_+(1)\rangle \otimes \lvert\xi_-(2)\rangle + \lvert\xi_-(1)\rangle \otimes \lvert\xi_+(2)\rangle\right)$	triplet	symétrique
$\downarrow\downarrow$	$-\hbar$	$2\hbar^2$	$\lvert\xi_{1,-1}\rangle = \lvert\xi_-(1)\rangle \otimes \lvert\xi_-(2)\rangle$	triplet	symétrique
$\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$	0	0	$\lvert\xi_{0,0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\lvert\xi_+(1)\rangle \otimes \lvert\xi_-(2)\rangle - \lvert\xi_-(1)\rangle \otimes \lvert\xi_+(2)\rangle\right)$	singulet	anti-symétrique

Tableau IV.2 : Système de deux particules de spins $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$

IV.7.7 Composition de deux moments angulaires

Nous pouvons généraliser la procédure du paragraphe précédent à l'addition de deux moments angulaires quelconques $\vec{J}_1$ et $\vec{J}_2$ de sorte que

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2 \tag{IV.151}$$

avec comme cas particulier important les relations

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}} \tag{IV.152}$$

ou

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{S}}_1 + \hat{\vec{S}}_2 \tag{IV.153}$$

Le problème est le suivant : Etant donné deux états $\mid j_1, m_1\rangle$, $\mid j_2, m_2\rangle$, qui sont respectivement états propres de $\hat{J}_1^2(\hat{J}_1)_z$ et $\hat{J}_2^2(\hat{J}_2)_z$, trouvez un état propre $\mid J, M\rangle$ du système combiné $\hat{J}^2, \hat{J}_z$ qui satisfait aux relations de commutation habituelles

$$\hat{\vec{J}} \wedge \hat{\vec{J}} = i\hbar\hat{\vec{J}} \tag{IV.154}$$

Rappelons que, dans le cas de deux spins, $j_1 = \frac{1}{2}$; $j_2 = \frac{1}{2}$ nous avions trouvé pour le nombre quantique total J des valeurs

$$J = 1 \text{ et } 0$$

qui peuvent être représentées schématiquement par le modèle vectoriel suivant :

Les combinaisons linéaires relatives à cette décomposition sont alors :

$$
\begin{aligned}
\mid J=1\ ;\ M=+1\rangle &= \mid j_1=\frac{1}{2},\ m_1=+\frac{1}{2}\rangle \otimes \mid j_2=\frac{1}{2},\ m_2=+\frac{1}{2}\rangle \\
&= \mid j_1=\frac{1}{2},\ j_2=\frac{1}{2};\ m_1=\frac{1}{2},\ m_2=\frac{1}{2}\rangle \\
\mid J=1\ ;\ M=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big\{ \mid \frac{1}{2},+\frac{1}{2}\rangle \otimes \mid \frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle + \mid \frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle \otimes \mid \frac{1}{2},+\frac{1}{2}\rangle \\
\mid J=1\ ;\ M=-1\rangle &= \mid \frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle \otimes \mid \frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle \\
\mid J=0\ ;\ M=0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big\{ \mid \frac{1}{2},+\frac{1}{2}\rangle \otimes \mid \frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle - \mid \frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle \otimes \mid \frac{1}{2},+\frac{1}{2}\rangle
\end{aligned}
$$

Ces quatre états correspondent à la valeur

$$(2j_1+1)(2j_2+1)=4 \tag{IV.155}$$

ou encore à

$$\sum_J (2J+1) = (2.1+1)+(2.0+1)=4 \tag{IV.156}$$

Par ailleurs, nous remarquons que pour chaque état $\mid J, M\rangle$ ainsi obtenu, on a

$$M = m_1 + m_2 \tag{IV.157}$$

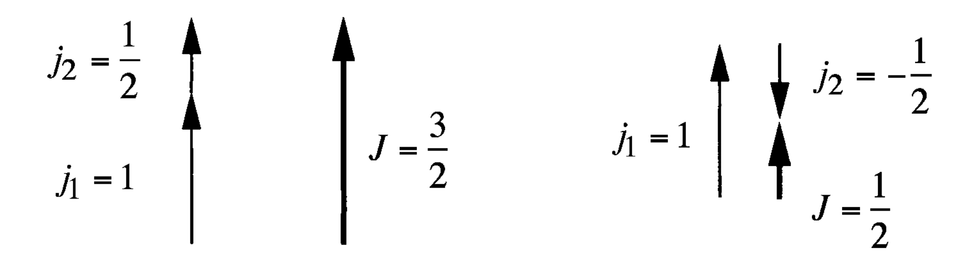
Le changement d'état $\mid j_1, m_1\rangle \otimes \mid j_2, m_2\rangle$ vers $\mid J, M\rangle$ s'écrit alors en toute généralité comme une combinaison linéaire du type

$$\mid J, M\rangle = \sum_{m_1} C_{m_1} \mid j_1, m_1\rangle \otimes \mid j_2, M-m_1\rangle \tag{IV.158}$$

où les coefficients C_{m_1} portent le nom de coefficients de Clebsch-Gordan[45].
De même, lorsque le moment cinétique orbital se trouve dans un état correspondant $\ell = 1$ c'est-à-dire $j_1 = 1$ et $j_2 = \frac{1}{2}$, on aura respectivement

$$J = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \ ; \ J = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

dont la représentation vectorielle est :



C'est le cas d'un électron de l'atome hydrogénoïde.
Comme dans ce cas, l'électron de spin $\frac{1}{2}$ est dans un état orbital $\ell = 1$ on a donc à considérer deux valeurs de J : $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$, c.-à-d. au total $(2.\frac{1}{2} + 1) + (2.\frac{3}{2} + 1) = 6$ états correspondants à la levée de dégénérescence des états de moment angulaire $J = \frac{1}{2}$ et $J = \frac{3}{2}$ de l'atome lorsqu'il est soumis à un champ magnétique B (cf. schéma ci-dessous) :

$J = \frac{3}{2}$
$M = \frac{3}{2}$
$M = \frac{1}{2}$
$M = -\frac{1}{2}$
$M = -\frac{3}{2}$
$J = \frac{1}{2}$
$M = \frac{1}{2}$
$M = -\frac{1}{2}$

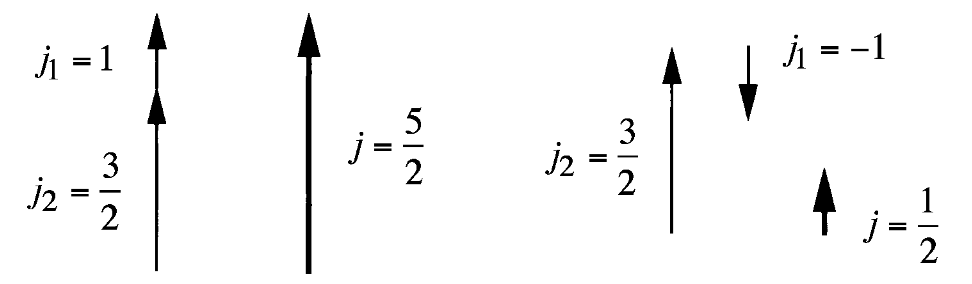
Nous verrons dans le chapitre suivant que cette décomposition des niveaux d'énergie est à la base de l'effet "Zeeman anomal".
Enfin, le schéma ci-dessous décrit la représentation vectorielle associée à la situation physique : $\vec{J} = \vec{J_1} + \vec{J_2}$ avec $j_1 = 1$ et $j_2 = \frac{3}{2}$.

[45]Pour plus de détails voir p.ex. Mécanique quantique J.J. Sakur ou J.L. Basdevant (Ecole Polytechnique 1986) p.227.

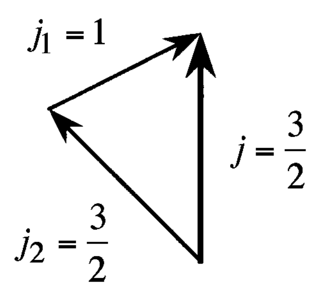
On a alors :

$$j = j_1 + j_2 \to |j_1 - j_2| \to j = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

ce qui correspond aux 3 compositions vectorielles :



et



Il en résulte le nombre d'états

$$= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 12$$

ou encore :

$$\begin{aligned} &= (2.\frac{5}{2} + 1) + (2.\frac{3}{2} + 1) + (2.\frac{1}{2} + 1) \\ &= 6 + 4 + 2 = 12 \end{aligned}$$

En toute généralité, on pourrait alors écrire[46]

$$J = j_1 + j_2, \ldots \ (| \ j_1 - j_2 \ |) \qquad \text{(IV.159)}$$

[46] C'est d'ailleurs une propriété générale du groupe des rotations 0(3) :

$$D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)} = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} D^{(J)}$$

Par ailleurs, à chaque valeur de J correspondent une série de valeurs de M.
Ainsi pour $J = 1, 0$ dans le cas de la composition des spins on a trouvé 4 états du type $\mid j_1 j_2;\ J, M\rangle$, qui sont des combinaisons linéaires des produits

$$\mid j_1, j_2\ ;\ m_1, m_2\rangle = \mid j_1 m_1\rangle \otimes \mid j_2, m_2\rangle$$

IV.8 Appendice D : Fonctions spéciales associées au moment angulaire

IV.8.1 Polynômes de Legendre

Les polynômes de Legendre $P_\ell(\xi)$ sont solutions de l'équation différentielle (IV.26), qui s'écrit encore, pour $m = 0$ et $-1 \leq \xi \leq 1$:

$$(1-\xi^2)\frac{d^2P_\ell(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dP_\ell(\xi)}{d\xi} + \ell(\ell+1)P_\ell(\xi) = 0 \tag{D.1}$$

Ces polynômes possèdent comme fonction génératrice la fonction

$$G(\xi, s) = (1 - 2\xi s + s^2)^{-1/2} = \sum_{\ell=0}^{\infty} P_\ell(\xi)s^\ell \tag{D.2}$$

d'où

$$P_\ell(\xi) = \frac{1}{\ell!}\frac{\partial^\ell G(\xi,s)}{\partial s^\ell}\,|_{s=0} \tag{D.3}$$

Une représentation particulière de ces polynômes est celle donnée par la formule de Rodriguez[47]

$$P_\ell(\xi) = \frac{1}{2^\ell \ell!}\frac{d^\ell}{d\xi^\ell}(\xi^2-1)^\ell \tag{D.4}$$

Ceci montre que les $P_\ell(\xi)$ sont des polynômes d'ordre ℓ dont les premiers s'écrivent en tenant compte de (D.3) et (D.4) :

$$\begin{aligned}
P_0(\xi) &= 1\\
P_1(\xi) &= \xi\\
P_2(\xi) &= \frac{1}{2}(3\xi^2-1)\\
P_3(\xi) &= \frac{\xi}{2}(5\xi^2-3)
\end{aligned}$$

En utilisant la fonction génératrice, on obtient la relation d'orthogonalité

$$\int_{-1}^{+1} d\xi\; P_\ell(\xi)\; P_{\ell'}(\xi) = \frac{2}{2\ell+1}\delta_{\ell\ell'} \tag{D.5}$$

[47] Notons que cette représentation a d'ailleurs été obtenue à l'aide de la méthode algébrique conduisant à l'obtention des valeurs et vecteurs propres du moment angulaire.

et la relation de récurrence

$$(2\ell+1)\xi\, P_\ell(\xi) - (\ell+1)\, P_{\ell+1}(\xi) - \ell\, P_{\ell-1}(\xi) = 0 \tag{D.6}$$

A partir des polynômes de Legendre $P_\ell(\xi)$ on peut alors construire les polynômes associés de Legendre :

$$P_{\ell,m}(\xi) = (1-\xi^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_\ell(\xi) \tag{D.7}$$

On montre, en utilisant (D.7) et (D.1) que ceux-ci satisfont à l'équation intégro-différentielle

$$(1-\xi^2)\frac{d^2}{d\xi^2}P_{\ell,m}(\xi) - 2\xi\frac{d\, P_{\ell,m}(\xi)}{d\xi} + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right] P_{\ell,m}(\xi) = 0 \tag{D.8-a}$$

qui s'écrit encore

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{d\, P_{\ell,m}(\xi)}{d\xi}\right] + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right] P_{\ell,m}(\xi) = 0 \tag{D.8-b}$$

En se servant de (D.7) on peut définir une fonction génératrice des polynômes associés comme suit :

$$G_a(\xi,s) = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} G(\xi,s) = \sum_\ell P_{\ell,m}(\xi) s^\ell$$

ce qui fournit :

$$P_{\ell,m}(\xi) = \frac{1}{\ell!}\frac{d^\ell}{ds^\ell} G(\xi,s)\,|_{s=0} \tag{D.9-a}$$

ou encore

$$P_{\ell,m}(\xi) = \frac{1}{2^\ell \ell!}(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{\ell+|m|}}{d\xi^{\ell+|m|}}(\xi^2-1)^\ell \tag{D.9-b}$$

Il vient :

$$\begin{aligned}
P_{0,0}(\xi) &= P_0(\xi) = 1 \\
P_{1,0}(\xi) &= P_1(\xi) = \xi \\
P_{1,1}(\xi) &= (1-\xi^2)^{1/2} = P_{1,-1}(\xi) \\
P_{2,0}(\xi) &= P_2(\xi) = \frac{1}{2}(3\xi^2 - 1) \\
P_{2,1}(\xi) &= 3\xi(1-\xi^2)^{1/2} = P_{2,-1}(\xi) \\
P_{2,2}(\xi) &= 3(1-\xi^2) = P_{2,-2}(\xi)
\end{aligned}$$

On vérifie aisément que ces polynômes satisfont aux relations de récurrence

$$(2\ell+1)\xi P_{\ell,m}(\xi) = (\ell+1-m)P_{\ell+1,m}(\xi) + (\ell+m)P_{\ell-1,m}(\xi) \tag{D.10}$$

$$(2\ell+1)(1-\xi^2)^{1/2}P_{\ell,m-1}(\xi) = P_{\ell+1,m}(\xi) - P_{\ell-1,m}(\xi) \tag{D.11}$$

et aux relations d'orthonormalité

$$\int_{-1}^{+1} d\xi\ P_{\ell,m}(\xi).P_{\ell',m'}(\xi) = \frac{2}{2\ell+1}\frac{(\ell+|m|)!}{(\ell-|m|)!}\delta_{\ell,\ell'}\delta_{m,m'} \tag{D.12}$$

IV.8.2 Les harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques sont définies par

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = \varepsilon\left[\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}\right]^{1/2} P_{\ell,m}(\cos\theta)e^{im\varphi} \tag{D.13a}$$

avec

$$\begin{aligned}\varepsilon &= (-1)^m \quad \text{si } m>0 &\text{(D.13b)}\\ &= 1 \quad \text{si } m\leq 0 &\text{(D.13c)}\end{aligned}$$

et constituent une base orthonormale, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}\int d\Omega Y^*_{\ell,m}(\theta,\varphi)Y_{\ell',m'}(\theta,\varphi) &= \mathcal{N}\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta\ P_{\ell,m}(\cos\theta)\times P_{\ell',m'}(\cos\theta)\int_0^{2\pi} d\varphi\ e^{-i(m-m')\varphi}\\ &= \mathcal{N}2\pi\ \delta_{mm'}\int_{-1}^{+1} d\xi\ P_{\ell,m}(\xi)P_{\ell',m'}(\xi) = \delta_{\ell,\ell'}\delta_{m,m'} \qquad \text{(D.14)}\end{aligned}$$

avec

$$\mathcal{N} = \varepsilon\varepsilon'\left[\left(\frac{2\ell+1}{4\pi}\right)\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}\right]^{1/2}\left[\left(\frac{2\ell'+1}{4\pi}\right)\frac{(\ell'-|m'|)!}{(\ell'+|m'|)!}\right]^{1/2}$$

et complète[48]

$$\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell,m}(\theta',\varphi')Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = \delta(\Omega-\Omega') = \frac{\delta(\theta-\theta').\delta(\varphi-\varphi')}{\sin\theta} \tag{D.15}$$

[48] Voir par exemple "Mathematical Methods of Physics", J. Mathews & R.L. Walker.

En effet, toute fonction $f(\theta,\varphi)$ peut être développée sur les harmoniques sphériques :

$$f(\theta,\varphi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} c_{\ell,m} Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$$

où

$$c_{\ell,m} = \langle Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) | f(\theta,\varphi)\rangle = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \; Y^*_{\ell,m}(\theta,\varphi) f(\theta,\varphi)$$

A partir des relations de récurrence des polynômes de "Legendre associés", on déduit aisément :

$$\cos\theta . Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = a_{\ell,m} Y_{\ell+1,m}(\theta,\varphi) + a_{\ell-1,m} Y_{\ell-1,m}(\theta,\varphi) \tag{D.16}$$

$$\begin{aligned} \sin\theta \; e^{i\varphi} Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = \\ & - \left[\frac{(\ell+m+1)(\ell+m+2)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}\right]^{1/2} Y_{\ell+1,m+1}(\theta,\varphi) \\ & + \left[\frac{(\ell-m)(\ell-m-1)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}\right]^{1/2} Y_{\ell-1,m+1}(\theta,\varphi) \end{aligned} \tag{D.17}$$

et

$$\begin{aligned} \sin\theta \; e^{-i\varphi} Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = \\ & \left[\frac{(\ell-m+1)(\ell-m+2)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}\right]^{1/2} Y_{\ell+1,m-1}(\theta,\varphi) \\ & - \left[\frac{(\ell+m)(\ell+m-1)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}\right]^{1/2} Y_{\ell-1,m-1}(\theta,\varphi) \end{aligned} \tag{D.18}$$

avec

$$a_{\ell,m} = \left[\frac{(\ell+1+m)(\ell+1-m)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}\right]^{1/2} \tag{D.19}$$

Ces relations seront extrêmement utiles au calcul de probabilités de transition[49]. En effet :

$$\frac{z}{r} = \cos\theta = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,0}$$

$$\frac{x \mp iy}{r} = \sin\theta \; e^{\pm i\varphi} = \pm \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,\mp 1}$$

[49]Voir Chapitre VI.

IV.8.3 Condition de quantification du moment angulaire

L'équation aux valeurs et fonctions propres du moment angulaire s'écrit en coordonnées polaires

$$\widehat{L}^2\phi(\varphi)\Theta(\theta) = L'^2\phi(\varphi)\Theta(\theta)$$

ou encore

$$\left(\frac{h}{i}\right)^2 \left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta.\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) - \frac{m^2\Theta}{\sin^2\theta}\right\} = L'^2\Theta$$

En posant $\xi = \cos\theta$, on obtient finalement

$$\Theta''(\xi) - \frac{2\xi}{1-\xi^2}\Theta'(\xi) + \left[\frac{L'^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right]\frac{\Theta(\xi)}{1-\xi^2} = 0 \tag{D.20}$$

C'est une équation du type de Fuchs dont les coefficients présentent des pôles en $\xi = \pm 1$ et dont les solutions sont les "polynômes de Legendre associés" $P_{\ell,m}(\xi)$ et $Q_{\ell,m}(\xi)$[50]. Cependant, $Q_{\ell,m}(\xi)$ possède des singularités en $\xi = \pm 1$ et seulement $P_{\ell,m}(\xi)$ reste fini pour tous les ξ. C'est donc la seule solution acceptable physiquement. Soit $m = 0$. Cherchons une solution du type

$$\Theta(\xi) = \sum_{\ell=0} a_\ell \xi^\ell \tag{D.21}$$

Comme dans le cas de l'oscillateur harmonique, nous écrirons :

$$\Theta(\xi) = a_0\left(1 + \frac{a_2}{a_0}\xi^2 + \dots\right) + a_1\left(\xi + \frac{a_3}{a_1}\xi^3 + \dots\right)$$

où les coefficients satisfont à la relation de récurrence

$$a_{\ell+2} = \frac{\ell(\ell+1) - \frac{L'^2}{\hbar^2}}{(\ell+2)(\ell+1)}a_\ell \tag{D.22}$$

La série se termine donc lorsque la condition de quantification :

$$L'^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2 \tag{D.23}$$

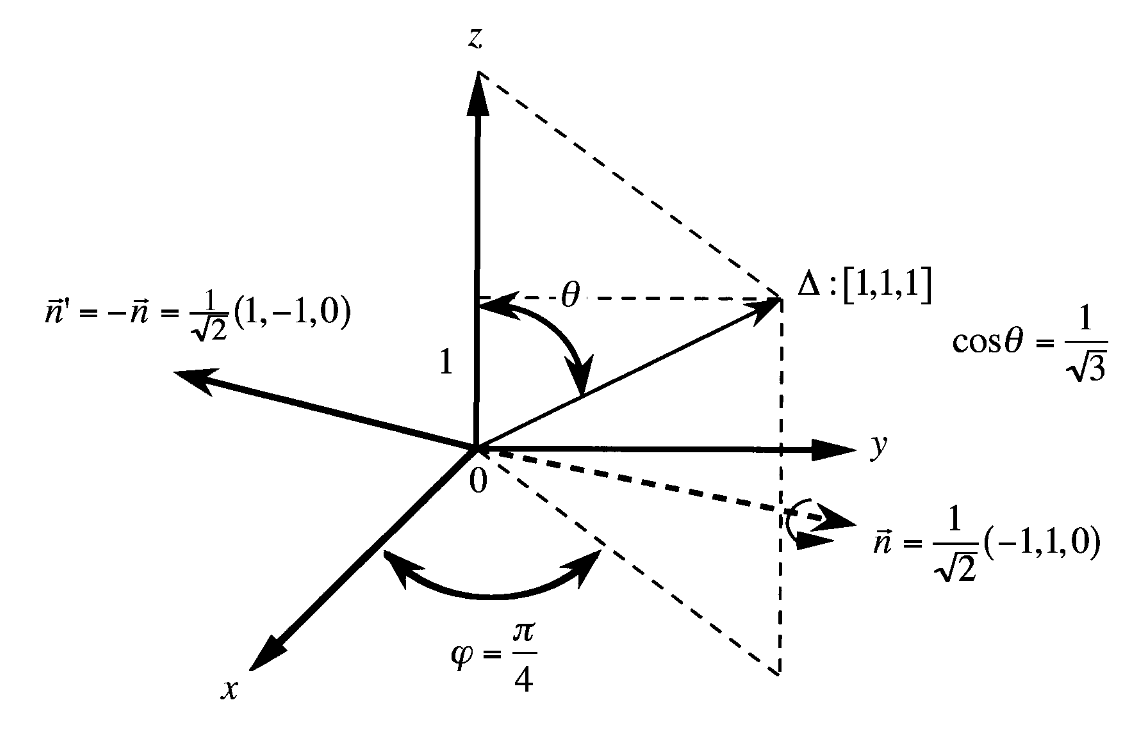
est satisfaite. Ceci fournit les polynômes de Legendre $P_\ell(\xi)$.

[50] W.W. Bell, "Special Functions for Scientists and Engineers", (ed. D. Van Nostrand Co, London, 1968) chap. 1 et 3.

IV.9 Exercices

Ex. 1

Déterminez le vecteur d'état d'un spin $s = \frac{1}{2}$ qui pointe dans la direction $\Delta = [1, 1, 1]$ comme indiqué à la figure ci-dessous



Suggestions : On peut évidemment résoudre ce problème en déterminant les angles d'Euler associés aux opérations de rotation qui transforment le vecteur d'état $|\xi_+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ relatif à la direction $0z$ en un vecteur d'état qui correspond à la direction Δ. Cependant, une méthode plus directe et plus simple consiste à construire l'opérateur $\widehat{P}_{R_{\vec{n}}}(\theta)$ qui amène la direction $0z$ vers la direction Δ à l'aide d'une rotation d'un angle θ autour d'un axe $\vec{n}$, qui est à la fois perpendiculaire à $0z$ et Δ.
Nous pouvons montrer que cet opérateur est donné par l'expression :

$$P_{R_{\vec{n}}}(\theta) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{S}\vec{n}.\theta} = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\sigma}.\vec{n}\frac{\theta}{2}} = (\hat{1})\cos\frac{\theta}{2} - i\vec{\sigma}.\vec{n}\sin\frac{\theta}{2}$$

Comme le montre la figure, les angles polaires sont donnés par $\varphi = \frac{\pi}{4}$ et $\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$.
De plus, nous pouvons facilement déterminer que :$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-1, 1, 0)$.
Il en résulte :

$$\widehat{P}_{R_{\vec{n}}}(\theta) = (\hat{1})\cos\frac{\theta}{2} + \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_y)\sin\frac{\theta}{2}$$

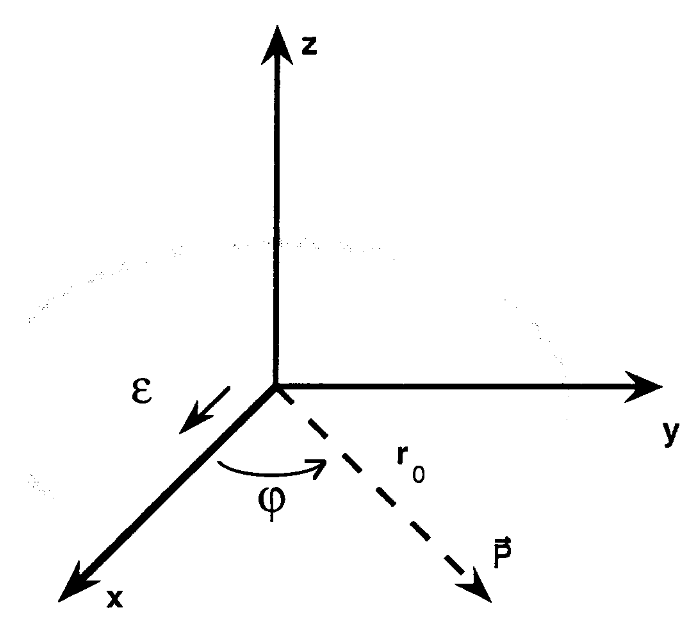
et finalement

$$|\xi_{[1,1,1]}\rangle = \widehat{P}_{R_{\vec{n}}}(\theta)|\xi_+\rangle = \cos\frac{\theta}{2}\begin{pmatrix}1\\ \\0\end{pmatrix} + i\, e^{-\frac{\pi}{4}}\sin\frac{\theta}{2}\begin{pmatrix}0\\ \\1\end{pmatrix}$$

Notons que le même résultat est obtenu à l'aide d'une rotation de $-\theta$ autour de l'axe $\vec{n}' = -\vec{n}$. Enfin, nous pouvons vérifier que la probabilitén de trouver le spin respectivement dans l'état $|\xi_+\rangle$ et $|\xi_-\rangle$ vaut alors $P_+ = |\langle\xi_+|\xi_{[1,1,1]}\rangle|^2 = \cos^2\frac{\theta}{2}$ et $P_- = |\langle\xi_-|\xi_{[1,1,1]}\rangle|^2 = \sin^2\frac{\theta}{2}$.

Ex. 2 : Effet Stark sur un rotateur plan

On suppose qu'un électron se déplace dans le plan x, y (figure ci-dessous) : on assimile son mouvement à celui d'un rotateur plan de moment d'inertie $I = m_0 r_0^2$ et de moment dipolaire électrique $\vec{P}$.



1. Donnez les fonctions d'onde et niveaux d'énergie du rotateur plan lorsqu'on néglige le mouvement du spin de l'électron.
2. Si le rotateur plan est dans un état décrit par la fonction d'onde

   $$\Psi = N\sin^2(\varphi) \quad ,$$

   quelles sont pour cet état les valeurs possibles de l'énergie du rotateur et leur probabilité respective ?

   Déduisez-en la moyenne de l'énergie.

3. Supposons que le rotateur plan est placé dans un potentiel

$$V = \frac{V_0}{2}(3\cos^2\varphi - 1)$$

où V_0 est une quantité positive et constante.

Déterminez les modifications des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde de l'état fondamental et du premier état excité jusqu'au premier ordre de perturbation (tracez le schéma des niveaux).

4. Comparez l'effet du potentiel V (calculé en 3) à l'action d'un champ électrique : $\vec{\varepsilon}:(\varepsilon,0,0)$ (voir figure ci-dessus) sur le rotateur plan.

Suggestions et réponses : Le hamiltonien non perturbé étant $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$ et nous savons (voir chapitre IV) que

1. l'équation de Schrödinger relative au rotateur plan :

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\varphi_m(\varphi) = E_m\varphi_m(\varphi)$$

admet comme solution

$$\varphi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \qquad \text{avec } m = 0; \pm1, \pm2\ldots$$

$$E_m = \frac{\hbar^2 m^2}{2I}$$

d'où l'état fondamental est non dégénéré ($g_0 = 1$), tandis que chacun des états excités est doublement dégénéré ($g_m = 2$ pour $m \neq 0$).

2. Notons que

$$\sin^2\varphi = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi})$$

Nous pouvons donc encore écrire l'état Ψ par la relation

$$\Psi = N\sqrt{2\pi}(\frac{1}{2}\varphi_0 - \frac{1}{4}\varphi_2 - \frac{1}{4}\varphi_{-2})$$

Ces valeurs possibles de l'énergie du système sont donc respectivement

$$E_0 = 0 \quad \text{avec la probabilité } P_0 = |\langle\varphi_0|\Psi\rangle|^2 = \frac{\pi}{2}N^2$$

et

$$E_2 = \frac{2\hbar^2}{I} \quad \text{avec la probabilité } P_2 = |\langle\varphi_2|\Psi\rangle|^2 + |\langle\varphi_{-2}|\Psi\rangle|^2 = \frac{\pi}{4}N^2$$

Or $P_0 + P_2 = 1$, d'où $N = \frac{2}{\sqrt{3\pi}}$, c.-à-d. $P_0 = \frac{2}{3}$ et $P_2 = \frac{1}{3}$.
Il en résulte la valeur moyenne de l'énergie du système :

$$\langle E\rangle = \langle \Psi|\widehat{H}_0|\Psi\rangle = P_0 E_0 + P_2 E_2 = \frac{2}{3}\frac{\hbar^2}{I}$$

3. Les modifications de l'énergie et de la fonction d'onde de l'état fondamental au premier ordre de perturbation sont respectivement données par :

$$E_0^{[1]} = \langle \varphi_0|V|\varphi_0\rangle = \frac{V_0}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi(3\cos^2\varphi - 1) = \frac{V_0}{4}$$

et

$$\begin{aligned}\varphi_0^{[1]} &= \varphi_0 + \sum_{m\neq 0}\frac{\langle \varphi_m|V|\varphi_0\rangle}{E_0 - E_m}|\varphi_m\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(1 - \frac{3}{8}\frac{V_0 I}{\hbar^2}\cos 2\varphi\right)\end{aligned}$$

Le premier état excité étant deux fois dégénéré, il faut donc diagonaliser la matrice d'interaction dont les éléments sont :

$$\langle \varphi_1^{(1)}|V|\varphi_1^{(1)}\rangle = \langle \varphi_1^{(2)}|V|\varphi_1^{(2)}\rangle = \frac{V_0}{4}$$

et

$$\langle \varphi_1^{(1)}|V|\varphi_1^{(2)}\rangle = \langle \varphi_1^{(2)}|V|\varphi_1^{(1)}\rangle = \frac{3V_0}{8}$$

Ceci conduit respectivement aux énergies et fonctions d'onde suivantes :

$$\varepsilon_+ = \frac{5}{8}V_0 \qquad ; \qquad \varphi_+^{[0]} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos\varphi$$

et

$$\varepsilon_- = -\frac{V_0}{8} \qquad ; \qquad \varphi_-^{[0]} = \frac{i}{\sqrt{\pi}}\sin\varphi$$

Il en résulte le schéma des niveaux suivant :

$E_1^{[+]} = \frac{\hbar^2}{2I} + \frac{5}{8}V_0$; $\varphi_+^{[0]} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos\varphi$

$\frac{3}{4}V_0$

$E_1 = \frac{\hbar^2}{2I}$; $\begin{cases} \varphi_1^{(1)} = \frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \\ \varphi_1^{(2)} = \frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \end{cases}$

$E_1^{[-]} = \frac{\hbar^2}{2I} - \frac{V_0}{8}$; $\varphi_-^{[0]} = \frac{i}{\sqrt{\pi}}\sin\varphi$

$E_0^{[+]} = \frac{V_0}{4}$; $\varphi_0^{[1]} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(1 - \frac{3}{8}\frac{V_0 I}{\hbar^2}\cos 2\varphi\right)$

$\frac{V_0}{4}$

$E_0 = 0$; $\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

a) Etats non perturbés b) Etats perturbés

Montrez qu'au premier ordre de perturbation les fonctions d'onde du premier état excité sont :

$$\varphi_+^{[1]} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos\varphi - \frac{3}{16\sqrt{2}}\frac{V_0 I}{\hbar^2}\cos 3\varphi$$
$$\varphi_-^{[1]} = \frac{i}{\sqrt{\pi}}\sin\varphi - \frac{3i}{16\sqrt{2}}\frac{V_0 I}{\hbar^2}\sin 3\varphi$$

4. a) Montrez que la modification de l'état fondamental est alors donnée par :

$$E_0^{[2]} = -\frac{I}{\hbar^2}(P.\varepsilon)^2$$

et

$$\varphi_0^{[1]} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1 + 2\frac{I}{\hbar^2}(P.\varepsilon)\cos\varphi\right]$$

b) Comme le premier ordre de perturbation est nul, la levée de dégénérescence du premier état excité doit être effectuée au second ordre de perturbation en diagonalisant la matrice d'interaction formée par les éléments de matrice $H_{1,1}$, $H_{1,-1}$, $H_{-1,1}$, $H_{-1,-1}$ de la forme :

$$H_{m,m'} = \sum_{\ell} \frac{\langle m|V|\ell\rangle\langle\ell|V|m'\rangle}{\frac{\hbar^2}{2I} - \frac{\hbar^2\ell^2}{2I}}$$

On obtient alors respectivement :

$$\varepsilon_+ = \frac{5}{6}\frac{I}{\hbar^2}(P.\varepsilon)^2 \quad ; \quad \varphi_+^{[0]} = \frac{i}{\sqrt{\pi}}\cos\varphi$$

et

$$\varepsilon_- = -\frac{1}{6}\frac{I}{\hbar^2}(P.\varepsilon)^2 \quad ; \quad \varphi_-^{[0]} = \frac{i}{\sqrt{\pi}}\sin\varphi$$

Chapitre V

Chapitre V

Particules dans un champ de force central

V.1 *Introduction*

Lorsque deux ou plusieurs particules sont soumises à des forces attractives, elles se lient pour former un système plus complexe. Nous savons en effet qu'un atome consiste en un nombre d'électrons liés à un noyau ; des noyaux sont des systèmes de neutrons et protons liés entre eux, deux ou plusieurs atomes liés forment des molécules, etc.
Contrairement aux systèmes classiques (par exemple systèmes planétaires), les *systèmes quantiques* nécessitent une étude quantique car à cause de leurs dimensions très réduites, les *relations d'incertitudes* entre les variables dynamiques ne peuvent être négligées.
Dans le présent cours nous étudierons seulement des systèmes simples, l'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoïdes, la molécule diatomique. Nous montrerons que ces systèmes peuvent se réduire au mouvement d'une particule dans un potentiel $V(r)$ ne dépendant que de la distance r, tel le potentiel harmonique $\frac{1}{2}kr^2$ et le potentiel coulombien $-\frac{\lambda}{r}$ pour lesquels des solutions exactes existent et qui constituent très souvent un modèle de départ satisfaisant pour l'étude des systèmes plus réalistes.
Nous considérerons surtout les solutions stationnaires des états liés. Comme les potentiels étudiés sont à symétrie sphérique, il est clair que des opérations de rotation laissent l'hamiltonien invariant. Il en résulte que les états stationnaires sont alors simultanément fonctions propres des opérateurs du moment angulaire, ce qui facilitera grandement notre tâche lors de la recherche d'une solution exacte.

V.2 *Le problème de deux particules en théorie quantique*

V.2.1 Séparation des variables du centre de masse

Considérons le mouvement de deux particules, par exemple un électron de masse m_0 situé en $\vec{r}_e$ et un noyau de masse m_n situé en $\vec{r}_n$ (cf fig V.1), qui sont soumis à un potentiel central $V(r)$ (c.-à-d. un potentiel qui ne dépend que de la distance $r =\mid \vec{r}_e - \vec{r}_n \mid$).

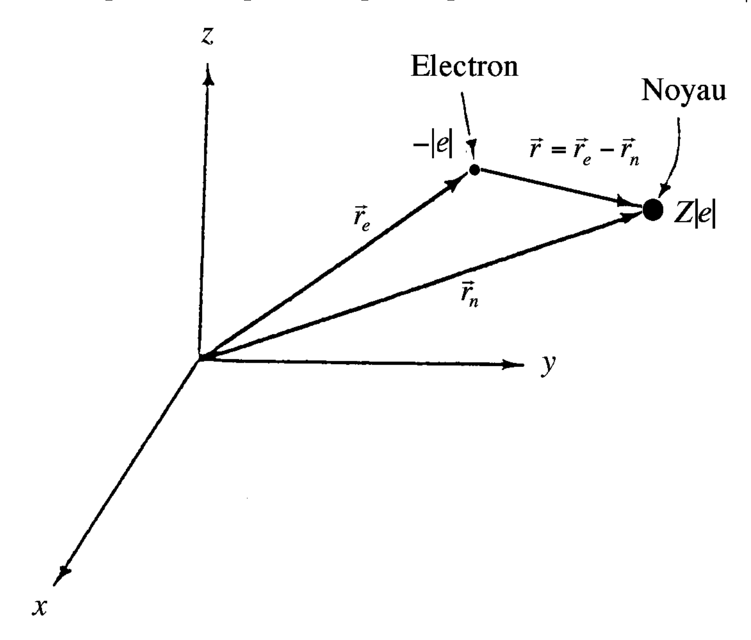


Figure V.1 : *Système de coordonnées pour le problème de deux particules (ici l'électron de position $\vec{r}_e$ et le noyau de position $\vec{r}_n$.*

L'hamiltonien du système quantique s'écrit alors

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_e^2}{2m_0} + \frac{\hat{p}_n^2}{2m_n} + V(\mid \vec{r}_e - \vec{r}_n \mid) \tag{V.1}$$

A cause de la forme spécifique du potentiel central, il est commode d'introduire la variable relative

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_n \tag{V.2}$$

Il est alors logique de penser à une variable supplémentaire

$$\vec{R} = \alpha\, \vec{r}_e + \beta\, \vec{r}_n \tag{V.3}$$

où α et β sont deux paramètres à déterminer.

Comme nous nous plaçons dans la représentation des coordonnées, il en résulte de nouveaux opérateurs impulsion $\hat{\vec{p}}$ et $\widehat{\vec{P}}$, qui s'obtiennent de la manière suivante :
par exemple, pour la composante $(\hat{\vec{p}_e})_x$ on a :

$$(\hat{\vec{p}_e})_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_e} = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}.\frac{\partial x}{\partial x_e} + \frac{\partial}{\partial x}.\frac{\partial X}{\partial x_e}\right)$$
$$= \hat{p}_x + \alpha\ \widehat{P}_x$$

On est finalement conduit aux relations :

$$\hat{\vec{p}_e} = \hat{\vec{p}} + \alpha\ \hat{\vec{P}} \tag{V.4}$$

et

$$\hat{\vec{p}_n} = -\hat{\vec{p}} + \beta\ \hat{\vec{P}} \tag{V.5}$$

Dans ces nouvelles variables, l'hamiltonien (V.1) devient alors :

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha^2}{m_0} + \frac{\beta^2}{m_n}\right)\widehat{P}^2 + \frac{\widehat{P}^2}{2\mu} + V(r) + \left(\frac{\alpha}{m_0} - \frac{\beta}{m_n}\right)\hat{\vec{p}}.\hat{\vec{P}}$$

où

$$\mu = \frac{m_0.m_n}{m_0 + m_n} \tag{V.6}$$

est la masse réduite.
Comme nous disposons de deux paramètres, le dernier terme, qui est un terme de couplage gênant, peut être éliminé en imposant que

$$\frac{\alpha}{m_0} = \frac{\beta}{m_n} \tag{V.7}$$

Par ailleurs, il est parfois intéressant pour simplifier le calcul des éléments de matrice dans un problème à deux particules, d'admettre que le jacobien de la transformation se ramène à :

$$\left|\frac{\partial(\vec{r}_e, \vec{r}_n)}{\partial(\vec{r}, \vec{R})}\right| = 1$$

Ceci est réalisé sous la condition :

$$\alpha + \beta = 1 \tag{V.8}$$

Les conditions (V.7 et V.8) conduisent à la transformation du centre de masse[1], c.-à-d.

$$\alpha = \frac{m_0}{M} \tag{V.9}$$

et

$$\beta = \frac{m_n}{M} \tag{V.10}$$

où $M = m_0 + m_n$ est la masse totale du système.
Il en résulte la coordonnée du centre de masse

$$\vec{R} = \frac{m_0}{M}\,\vec{r}_e + \frac{m_n}{M}\,\vec{r}_n \tag{V.11}$$

et finalement

$$\hat{H} = \frac{\widehat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r) \tag{V.12}$$

Le premier terme est l'énergie cinétique du centre de masse caractérisé par l'impulsion totale

$$\vec{P} = \vec{p}_e + \vec{p}_n \tag{V.13}$$

tandis que les deux dernières contributions constituent le mouvement relatif. Nous remarquons d'une part que l'hamiltonien (V.12) est maintenant une somme de deux contributions indépendantes[2] et, par ailleurs, que celui-ci ne dépend pas de $\vec{R}$ ($\vec{P}$ est une observable compatible). Ceci nous permet d'écrire la fonction d'onde $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$, solution de l'équation de Schrödinger

$$\left[\frac{\widehat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)\right]\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \tag{V.14}$$

comme un produit d'une onde plane[3] $e^{i\vec{k}.\vec{R}}$ par une fonction $\varphi(\vec{r})$:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = C\varphi(\vec{r})\; e^{i\vec{k}.\vec{R}} \tag{V.15}$$

[1]Voir cours de Mécanique.

[2]$\left[\widehat{\vec{P}}, \widehat{H}\right] = 0$, c.-à-d. $\widehat{H}$ et $\widehat{\vec{P}}$ possèdent une base commune de vecteurs d'état.

[3]Plus correctement un paquet d'ondes : $\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int \varphi(\vec{k})\; e^{i\vec{k}.\vec{R}} d\vec{k}$.

d'où l'équation de Schrödinger se ramène à l'équation différentielle

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(r)\right]\varphi(\vec{r}) = E_{rel.}\varphi(\vec{r}) \tag{V.16}$$

qui décrit le mouvement relatif (par rapport au centre de masse) d'énergie $E_{rel.}$

$$E_{rel.} = E - \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \tag{V.17}$$

où E est l'énergie totale du système quantique et $\frac{\hbar^2 k^2}{2M}$ l'énergie cinétique associée au mouvement de translation du centre de masse.
En conclusion, nous avons montré que lorsque deux particules sont soumises à un *potentiel central*, le *problème de Schrödinger à deux particules* se ramène à un *problème de Schrödinger à une particule*, qui concerne le mouvement relatif par rapport au centre de masse du système quantique.

V.2.2 Potentiel à symétrie sphérique

Tout comme en mécanique classique, l'étude quantique du mouvement relatif [4] est grandement simplifiée (à cause du potentiel central à symétrie sphérique $\frac{1}{2}kr^2$ ou $-\frac{\alpha}{r}$), si nous mettons immédiatement en évidence les intégrales premières.
Nous savons en effet qu'il est possible de diagonaliser simultanément $\hat{H}, \widehat{P}_I, \widehat{L}^2$ et $\widehat{L}_z$ par exemple. En effet, si le potentiel admet un centre de symétrie, c.-à-d. si $V(\vec{r}) = V(-\vec{r})$, on a $\left[\widehat{P}_I, \hat{H}\right] = 0$; il y a alors conservation de la parité et il est possible de classer les états propres de $\hat{H}$ selon leur parité[5].
Enfin, si le potentiel possède la symétrie sphérique, on a également

$$\left[\widehat{P}_I, \widehat{L}_x\right] = \left[\widehat{P}_I, \widehat{L}_y\right] = \left[\widehat{P}_I, \widehat{L}_z\right] = \left[\widehat{P}_I, \widehat{L}^2\right] = 0 \tag{V.18}$$

Il y a maintenant conservation de la parité et du moment cinétique et on peut classer les états propres de $\hat{H}$ selon les états propres de $\widehat{P}_I, \widehat{L}^2$ et $\widehat{L}_z$ par exemple. Nous pouvons donc écrire les fonctions propres sous la forme

$$\varphi(r, \theta, \varphi) = R(r).Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi) \tag{V.19}$$

ce qui nous amène à transcrire l'équation de Schrödinger en coordonnées polaires[6].

[4]Nous supprimerons dorénavant l'indice "rel" dans $E_{\text{rel.}}$.

[5]Rappelons que l'opérateur d'inversion (ou de parité) $\vec{P}_I$ est tel que $\widehat{P}_I\varphi(\vec{r}) = \varphi(-\vec{r})$.

[6]Rappelons que le Laplacien ∇^2 s'écrit en coordonnées polaires :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

Or

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2\nabla^2 = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\widehat{L}^2}{r^2} \tag{V.20}$$
$$= \hat{p}_r^2 + \frac{\widehat{L}^2}{r^2}$$

où $\hat{p}_r$ représentant l'impulsion radiale donnée par l'expression symétrisée :

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2}\left(\vec{p}.\frac{\vec{r}}{r} + \frac{\vec{r}}{r}.\vec{p}\right) = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right), \tag{V.21}$$

d'où l'équation (V.16) devient :

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\widehat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)\right]\varphi(r,\theta,\varphi) = E\varphi(r,\theta,\varphi) \tag{V.22}$$

Comme la fonction $\varphi(r,\theta,\varphi)$ doit être de la forme (V.19), c'est-à-dire une fonction propre de $\widehat{L}^2$ et $\widehat{L}_z$, nous adoptons la notation[7]

$$\varphi(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r)\; Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \tag{V.23}$$

En insérant l'expression (V.23) dans l'équation (V.22), le problème se ramène finalement à l'équation différentielle :

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \left\{V(r) + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu\; r^2}\right\}\right]\; R_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell}\; R_{n,\ell}(r) \tag{V.24}$$

Comme l'opérateur entre crochets dépend seulement de la coordonnée radiale r, l'équation différentielle (V.24) porte le nom d'*équation radiale*. Ici l'indice n correspond à la coordonnée r tandis que l'indice ℓ est dû à la présence du terme $\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$ dans (V.24).
Grâce à 1'exploitation des *propriétés de symétrie*, le problème à 3 dimensions a donc pu être ramené à la résolution d'un problème à une dimension (V.24).
Une légère simplification de (V.24) est obtenue en posant

$$f_{n,\ell}(r) = r.R_{n,\ell}(r) \tag{V.25}$$

cette fonction devant toujours s'annuler à l'origine pour éviter que :

$$\lim_{r\to 0}\; R_{n,\ell}(r) \to \infty$$

[7]Nous remarquons que chaque fois qu'un opérateur (ici l'hamiltonien) contient des termes additifs qui agissent sur des sous-espaces différents (ici θ, φ et r), la fonction d'onde est un produit de fonctions propres $\Theta(\theta), e^{im_\ell\varphi}, R(r)$ des sous-espaces.

Il vient alors

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu\ r^2}\right] f_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell}\ f_{n,\ell}(r) \tag{V.26}$$

et comme les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$ sont déjà normalisés, la norme de $\varphi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi)$ s'écrira

$$\begin{aligned}\langle n,\ell,m_\ell \mid n,\ell,m_\ell\rangle &= \int r^2 \mid \varphi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi) \mid^2 \ dr\ d\Omega \\ &= \int_0^\infty \mid R_{n,\ell}(r) \mid^2 \ r^2 dr \\ &= \int_0^\infty \mid f_{n,\ell}(r) \mid^2 \ dr \end{aligned} \tag{V.27}$$

L'équation (V.26) est analogue aux problèmes à une dimension discutés dans le chapitre II, sauf que l'intervalle de r est maintenant $(0,\infty)$ et pas $(-\infty,\infty)$. Au lieu de la condition aux limites en $-\infty$ nous devons imposer la condition $f_{n,\ell}(0) = 0$.
Par ailleurs, dans le potentiel total

$$U(r) = V(r) + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$$

il apparaît maintenant un *potentiel répulsif* supplémentaire $\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$ appelé "barrière centrifuge" car son origine physique est la force centrifuge à laquelle est soumise une particule en mouvement sur une orbite[8], comme le montre la figure V.2.

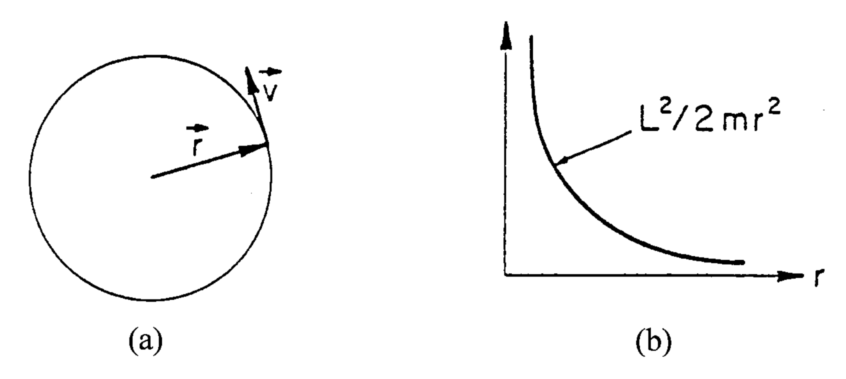


Figure V.2 : *Une particule se déplaçant sur une orbite (a) et de moment cinétique L est soumise à un potentiel répulsif (b).*

V.2.3 Nature du spectre d'énergie

La nature des solutions $f_{n,\ell}(r)$ de l'équation (V.26) dépend évidemment de la valeur de l'énergie $E_{n\ell}$. Soit U_∞ la valeur asymptotique $\lim_{r\to\infty} U(r)$ du *potentiel effectif* $U(r)$.

[8] décrite en Mécanique classique par la figure V.2a.

Dans tous les cas réels, lorsque $r \to \infty$, $U(r)$ tend vers une limite finie, que l'on prend généralement comme zéro d'énergie. Tel est notamment le cas de l'interaction entre deux noyaux (fig. V.3a), de l'interaction coulombienne entre un électron et un noyau (fig. V.3b) ou de l'interaction entre deux noyaux d'une molécule diatomique (fig. V.3c).

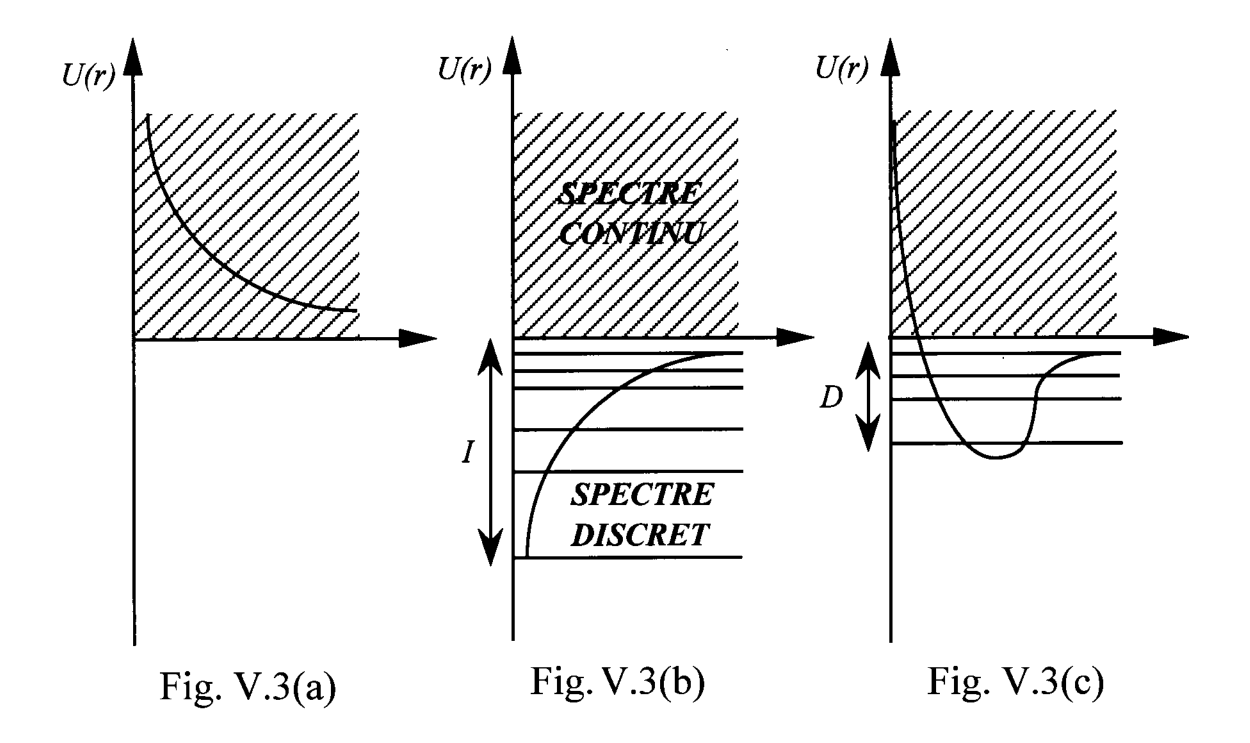


Figure V.3 : *(a) : interaction entre deux noyaux;*
(b) : interaction entre un électron et un noyau;
(c) : molécule diatomique

Or, si le potentiel $U(r)$ tend vers zéro, lorsque $r \to \infty$, nous pourrons à grande distance le négliger vis-à-vis de $E_{n,\ell}$.
L'équation (V.26) devient alors[9] :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + E\right] f(r) = 0 \tag{V.28}$$

Par suite, la forme asymptotique, pour $r \to \infty$ de la fonction $f(r)$, régulière à l'origine, est

1. pour $E > U_\infty$

$$f(r) = c_1(E)\ e^{ikr} + c_2(E)\ e^{-ikr} \text{ avec } k = \frac{(2\mu E)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \tag{V.29}$$

[9]Pour une étude plus approfondie (travail personnel), voir par exemple M.A. Morrison, T.L. Estle et M.F. Lane (ed. Prentice Hall, 1976, p.34).

2. pour $E < U_\infty$

$$f(r) = c_1'(E)\ e^{-kr} + c_2'(E)\ e^{kr} \tag{V.30}$$

les coefficients c_1, c_2 ou c_1', c_2' étant déterminés par la condition d'intégrabilité de $f(r)$.
Dans le premier cas, les solutions représentent des *états non liés*, c.-à-.d. des particules libres ayant un spectre d'*énergie continu.* Ce cas sera approfondi plus tard[10].
Dans le deuxième cas (c.-à-d. lorsque l'énergie est négative), en général la solution pas plus que sa différentielle propre ne sont à carré intégrable (par suite de la présence du second terme (dans Eq. V.30), croissant exponentiellement avec la distance). Cette solution ne pourra donc être retenue que si $c_2'(E) = 0$, ce qui n'arrivera que pour certaines valeurs particulières de E formant un spectre discret et les solutions sont alors des états liés. La figure V.4 montre la forme des solutions pour quelques valeurs de $E_{n,\ell}$ dans le cas d'un potentiel $V(r) = -\frac{\alpha}{r}$. Nous remarquons également l'effet du potentiel centrifuge (fig. V4b).

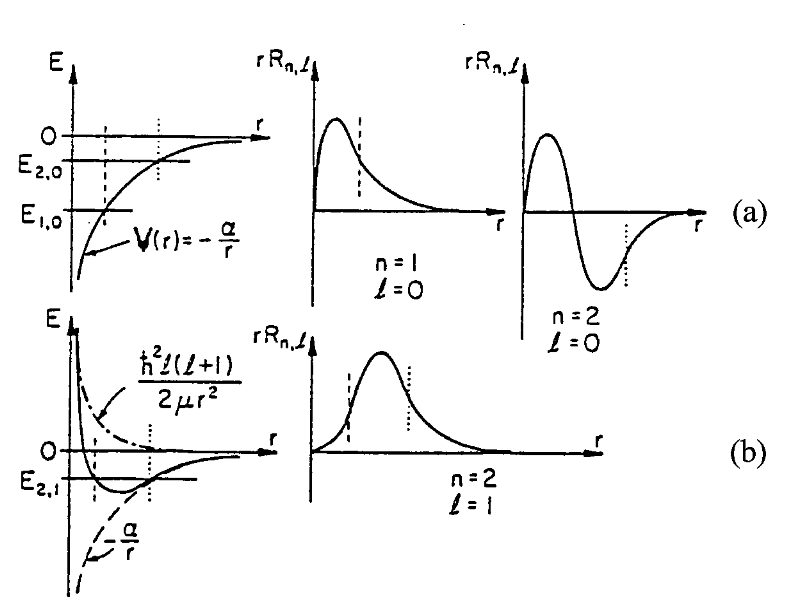


Figure V.4 : *Solutions pour un potentiel coulombien* $V(r) = -\frac{\alpha}{r}$.

V.2.4 Vibrations et rotations d'une molécule

La recherche des états quantiques d'une molécule est manifestement un problème. Néanmoins, nous montrerons[11] qu'il est possible, avec une approximation excellente, en général meilleure que 10^{-3}, de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, ces derniers se mouvant alors dans un potentiel moyen développé par l'atmosphère électronique de la molécule. Ce modèle porte le nom d' “approximation quasi-statique de Born-Oppenheimer”.
Le mouvement des noyaux d'une molécule diatomique constitue alors un problème àdeux corps, lequel, moyennant l'introduction de coordonnées relatives, se ramène finalement au

[10]Par exemple, lors de la description des phénomènes de collision (voir Chapitre VIII).
[11]Voir section V.9.

mouvement d'une seule particule soumise à un potentiel central, ainsi qu'il a été remarqué plus haut.
Ce potentiel a l'allure representée à la figure V.3c. Toutefois, si nous n'avons en vue que l'étude des niveaux les plus bas, nous pourrons nous contenter[12] de l'approximation des forces harmoniques en écrivant :

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \tag{V.31}$$

et nous pourrons négliger les variations de $\frac{1}{r^2}$ autour de $\frac{1}{r_0^2}$ dans les termes centrifuges. Notons alors que μ étant la masse réduite des deux particules, $\mu r_0^2 = I$ est le moment d'inertie de la molécule autour de son centre de gravité.
L'équation de Schrödinger s'écrira alors :

$$\left(\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2\right] + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2I}\right) f_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell}\; f_{n,\ell}(r) \tag{V.32}$$

Le terme entre crochets est l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique, le deuxième représente l'énergie de rotation. On a donc :

$$E_{n,\ell} = E_n + E_\ell \tag{V.33}$$

avec

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \;;\; \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{V.34}$$

$$E_\ell = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2I} \tag{V.35}$$

On remarquera que si l'écart des niveaux de vibration est constant $\Delta E_v = \hbar\omega$, par contre, celui des niveaux de rotation croît en progression arithmétique

$$\Delta E_r = E_{\ell+1} - E_\ell = (\ell + 1)\frac{\hbar^2}{I} \tag{V.36}$$

[12]Voir également la figure II.32 du paragraphe II.8.2.

L'allure du spectre d'énergie, dans cette approximation, est représentée à la figure V.5.

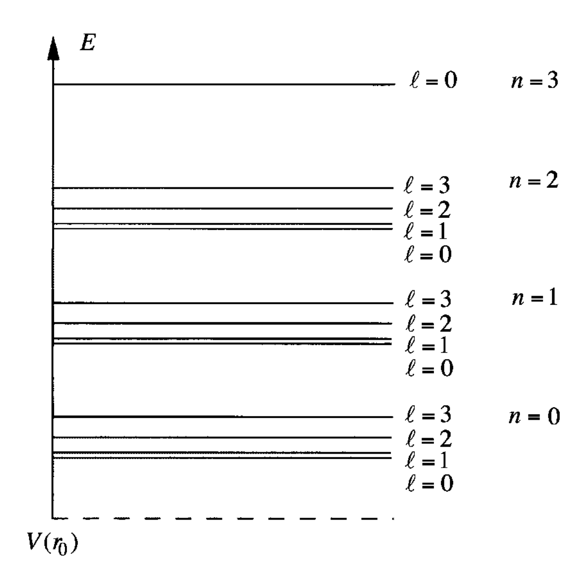


Figure V.5 : *Spectre de vibration et de rotation*

Bien entendu, cette décomposition fort simple en un terme de vibration et un terme de rotation n'est possible que si nous admettons que le terme centrifuge ne varie pas avec r c'est-à-dire que le *rotateur reste rigide*. Cependant, comme le montre la figure V.6 ce modèle simple explique parfaitement l'allure générale du spectre d'absorption observé.

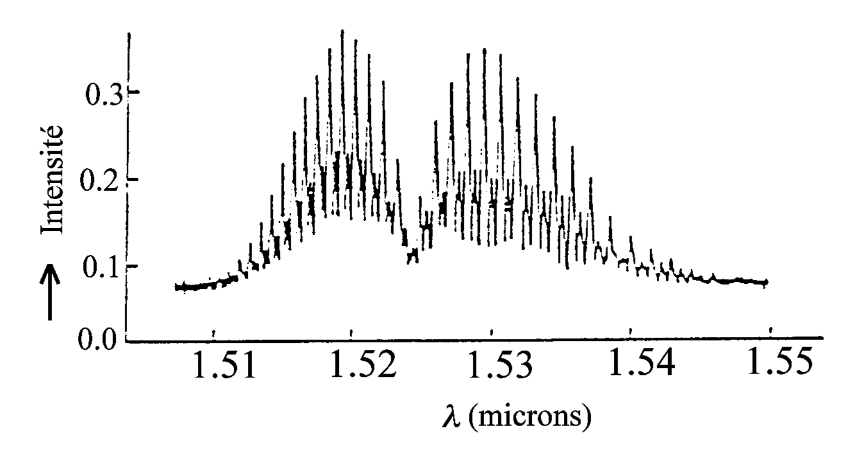


Figure V.6 : *Spectre de vibration-rotation de l'acétylène observé par L.W. Richards, J. Chem. Ed.* **43**, *645 (1966).*

C'est pourquoi le modèle du rotateur linéaire rigide (cf. fig. V.7) est important pour l'interprétation des spectres de molécules diatomiques.

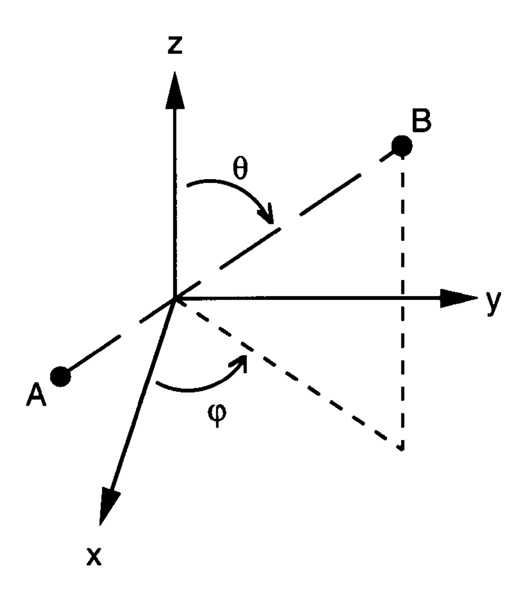


Figure V.7 : *Rotateur linéaire rigide d'une molécule diatomique (A.B.) de moment d'inertie I (μ : masse réduite des atomes A et B).*

Rappelons que ce système est représenté par les seules coordonnées θ, φ. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\hat{H}\ Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = \frac{\widehat{L}^2}{2I}\ Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2I}\ Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \tag{V.37}$$

et possède comme fonctions propres les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}$ et valeurs propres $E_\ell = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2I}$ qui sont des solutions *exactes* et *analytiques*[13].
Néanmoins, le modèle du *rotateur-vibrateur* devient de moins en moins bon lorsqu'on considère des niveaux de plus en plus proches de l'énergie de dissociation D (cf. fig. V.3c). Il conviendrait alors de résoudre l'équation de Schrödinger en maintenant le terme $\frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$. Cependant, pour les excitations modérées, on pourra éventuellement considérer que la différence entre ce terme et sa valeur approchée utilisée plus haut, est suffisamment faible pour que l'on puisse en tenir compte par la méthode des perturbations, exposée au chapitre III[14]. On verra alors apparaître[15], à côté des termes précédents, de nouveaux

[13] Voir chapitre IV.

[14] Notons que lorsque la molécule reste dans le plan xy seul l'angle φ intervient. C'est le cas du "*rotateur plan*" dont l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\ e^{im_\ell\varphi} = \frac{\widehat{L}_z^2}{2I}\ e^{im_\ell\varphi} = \frac{\hbar^2 m_\ell^2}{2I}\ e^{im_\ell\varphi}$$

et dont les solutions sont

$$\phi_{m_\ell}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\ e^{im_\ell\varphi}\ (m_\ell : 0, \pm1, \pm2, \dots)$$

[15] Voir paragraphe V.7.

termes correspondant à l'anharmonicité des vibrations, à la variation du moment d'inertie due à l'allongement de la molécule sous l'influence de la force centrifuge et enfin à une "interaction" entre les vibrations et les rotations.

V.3 *L'atome hydrogénoïde*

V.3.1 Détermination des fonctions radiales et des niveaux d'énergie

Nous nous proposons dans ce paragraphe d'étudier le mouvement d'un électron dans le champ d'un noyau de charge $+Ze$. Le cas $Z = 1$ correspond à l'atome d'hydrogène proprement dit, $Z = 2$ à l'hélium ionisé une fois H_e^+, $Z = 3$ au Li^{++}, $Z = 4$ au Be^{+++} etc. En outre, le cas de valeurs de Z élevées pourra servir à étudier, en première approximation, le mouvement des électrons intérieurs (K) des atomes lourds, assez peu influencés par la présence des électrons de couches plus élevées. Enfin, les atomes alcalins (Li, Na, ...) pour lesquels l'électron de la couche extérieure se trouve sur un état $|s\rangle$ pourrait également être décrits à l'aide du modèle hydrogénoïde.
En introduisant dans l'équation de Schrödinger le potentiel coulombien[16] $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$, la fonction d'onde radiale $f_{n,\ell}(r)$ doit satisfaire à l'équation différentielle suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \left\{\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}\right\}\right] f_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell}\ f_{n,\ell}(r) \qquad \text{(V.38)}$$

Nous remarquons que l'électron sent maintenant un potentiel effectif

$$U(r) = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \qquad \text{(V.39)}$$

qui est différent pour chaque valeur du moment angulaire, comme le montre la figure V.8.

[16]En unités MKS on écrira $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ où ε_0 est la permitivité du vide. La rayon de Bohr s'écrit alors $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_0e^2}$ et le Rydberg $R_Y = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{m_0e^4}{2\hbar^2}$.

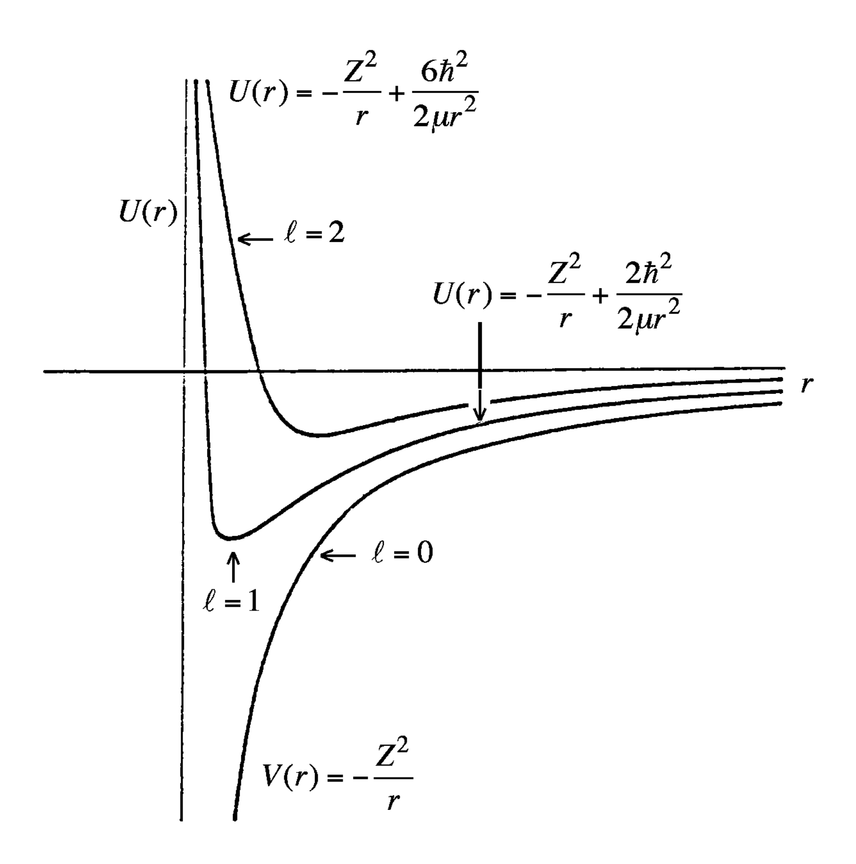


Figure V.8 : *Potentiel effectif de l'atome hydrogénoïde pour différentes valeurs du moment angulaire.*

Par ailleurs, dans le cas de l'atome d'hydrogène, la masse réduite vaut

$$\mu = \frac{m_0\, m_p}{m_0 + m_p} \simeq m_0 (1 - \frac{m_0}{m_p}) \sim m_0 \tag{V.40}$$

car la masse du proton ($m_p \sim 1836\ m_0$) est beaucoup plus grande que celle de l'électron[17]. Dans ce cas, la correction est faible mais pourtant mesurable.
Par contre, dans le cas où les masses des deux particules sont égales, comme pour le positronium ($e^- + e^+$) ou pour l'exciton, il ne s'agit plus de négliger cet effet car alors la masse réduite vaut :

$$\mu = \frac{m_0}{2}$$

En vue de simplifier les calculs, il est commode d'introduire des variables sans dimension à l'aide des grandeurs atomiques fondamentales :

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 0,529177.10^{-8}\ \text{cm}$$

qui est appelé “rayon de Bohr” et[18].

[17]Rappelons que $m_0 c^2 = 0,511$ MeV et $m_p c^2 = 938$ MeV .

[18]Cette dénomination résulte du calcul du rayon de la première “orbite” de l'atome d'hydrogène dans le cadre des règles de quantification de Bohr-Sommerfeld.

$$I_0 = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0 a_0^2} = \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} = 13,60583 \text{ eV}$$

qui est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène[19].
La variable r est alors remplacée par la variable sans dimension

$$\rho = \frac{\mu}{m_0}\frac{Zr}{a_0} \tag{V.41}$$

et l'énergie $E_{n,\ell}$ est remplacée par le paramètre :

$$\varepsilon_{n,\ell} = \frac{m_0}{\mu}\frac{E_{n,\ell}}{Z^2 I_0} \tag{V.42}$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} + \varepsilon_{n,\ell}\right] f_{n,\ell}(\rho) = 0 \tag{V.43}$$

Cette équation différentielle est du type de Fuchs[20]. Elle admet en $\rho = 0$ une solution régulière et une solution singulière ; seule la première convient pour notre problème. Comme nous cherchons des états liés, nous sommes donc uniquement intéressés par les valeurs négatives de $\varepsilon_{n,\ell}$, c'est-à-dire telles que

$$\varepsilon_{n,\ell} = -\lambda^2 < 0 \qquad \text{(où } \lambda \text{ est réel)}$$

Déterminons d'abord le comportement asymptotique de $f_{n,\ell}(\rho)$:
Dans la limite $\rho \to \infty$ l'équation radiale (V.43) s'écrit

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \varepsilon_{n,\ell}\right) f_{n,\ell}(\rho) = \left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \lambda^2\right) f_{n,\ell}(\rho) = 0$$

d'où

$$\lim_{\rho\to\infty} f_{n,\ell}(\rho) = e^{\pm\lambda\rho}$$

Or la seule solution asymptotique physiquement acceptable est

$$\lim_{\rho\to\infty} (f_{n,\ell}(\rho)) = e^{-\lambda\rho} \tag{V.44}$$

de même, dans la limite $\rho \to 0$ le terme dominant est celui en $\frac{1}{\rho^2}$ et l'équation radiale (V.43) devient :

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right) f_{n,\ell}(\rho) = 0$$

---

[19] Très souvent on parle plutôt du Rydberg $R_Y = I_0$. Le double de cette quantité, soit $\sim 27,1$ eV est généralement utilisé comme unité atomique d'énergie.

[20] Voir cours de compléments de mathématique (1ère licence en Sci. physiques).

Essayons la solution

$$f_{n,\ell}(\rho) = \rho^d$$

on en déduit alors la relation

$$d(d-1) = \ell(\ell+1)$$

qui est satisfaite pour

$$d = -\ell$$

et

$$d = \ell + 1$$

Comme la forme $f_{n,\ell}(\rho) = \rho^{-\ell}$ diverge en $\rho = 0$, celle-ci n'est pas acceptable. Par contre, la deuxième solution asymptotique

$$\lim_{\rho \to 0}(f_{n,\ell}(\rho)) = \rho^{\ell+1} \tag{V.45}$$

se comporte correctement en $\rho = 0$.
La figure V.9 fournit une représentation schématique de solutions radiales acceptables dans les limites asymptotiques $\rho \to 0$ et $\rho \to \infty$.

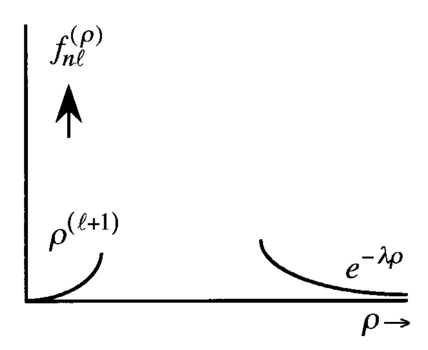


Figure V.9 : *Comportement asymptotique de la fonction d'onde radiale $f_{n\ell}(\rho)$.*

La solution générale de (V.43) est alors donnée par le produit des solutions asymptotiques et un développement en puissances de ρ du type :

$$f_{n,\ell}(\rho) = \rho^{\ell+1}\ e^{-\lambda\rho} \sum_{i=0}^{\infty}\ a_i \rho^i \tag{V.46}$$

En portant cette série dans l'équation différentielle (V.43), nous obtenons la relation

$$\sum_{i=0}^{\infty} \left\{(i+1)(i+2\ell+2)a_{i+1} + 2\left[1 - \lambda(i+\ell+1)\right] a_i\right\} \rho^{i+\ell} = 0 \tag{V.47}$$

Il faut donc que le coefficient de chaque terme de cette somme s'annule. Il en résulte la relation de récurrence

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} = \frac{2\,[\lambda(i+\ell+1)-1]}{(i+1)(i+2\ell+2)} \tag{V.48}$$

Si la série croît indéfiniment, on aura pour une valeur fixe de ℓ

$$\lim_{i\to\infty} \frac{a_{i+1}}{a_i} = \frac{2\lambda}{1+i}$$

les coefficients de la série a_i

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_i \rho^i$$

se comportent donc comme ceux de l'exponentielle $e^{2\lambda\rho}$, c'est-à-dire

$$\lim_{\rho\to\infty} (\sum_{i=0}^{\infty} a_i \rho^i) \to e^{2\lambda\rho}$$

et par conséquent

$$\lim_{\rho\to\infty} (f_{n,\ell}(\rho)) \to \rho^{\ell+1} e^{-\lambda\rho} e^{2\lambda\rho} \sim e^{\lambda\rho}$$

et la condition aux limites ($\rho \to \infty$) n'est pas satisfaite. La série doit donc se terminer pour donner lieu à un polynôme fini qui peut être normalisé. Ceci est seulement possible lorsque pour une valeur i_{max} le coefficient a_{i+1} s'annule, c'est-à-dire si

$$\lambda(i_{\text{max.}} + \ell + 1) = 1$$

ou encore

$$\lambda = \frac{1}{i_{\text{max.}} + \ell + 1} \tag{V.49}$$

Or aussi bien i_{max} que ℓ ne prennent que des valeurs entières, c.-à-d. qu'on peut encore écrire la condition aux limites (V.49) sous la forme

$$\lambda = \frac{1}{n} \tag{V.50}$$

c'est-à-dire

$$\varepsilon_{n,\ell} = -\lambda^2 = -\frac{1}{n^2} \qquad \text{avec } n = 1, 2, 3, \ldots \tag{V.51}$$

Par ailleurs,

$$\ell,\ i_{\text{max.}} \geq 0$$

et

$$n = i_{\text{max.}} + \ell + 1$$

d'où

$$\ell = n - i_{\text{max.}} - 1 \leq n - 1$$

Ainsi, lorsque

$$\begin{array}{lll} n = 1, & \text{on a } \ell = 0 & (i_{\max} = 0) \\ n = 2, & \text{on a } \ell = 0, 1 & (i_{\max} = 1, 0) \\ n = 3, & \text{on a } \ell = 0, 1, 2 & (i_{\max} = 2, 1, 0) \end{array}$$

Le nombre quantique n prend donc des valeurs entières $1, 2, 3, 4$ et pour une valeur déterminée de n le nombre ℓ varie par valeurs entières entre 0 et $n - 1$.
Si nous admettons maintenant que $a_{i=0} = 1$ le relation de récurrence fournit les autres coefficients et nous pouvons construire les différentes solutions pour la fonction d'onde radiale $f_{n,\ell}(\rho)$.
On obtient ainsi au coefficient de normalisation près les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned} f_{1,0}(\rho) &= \rho\, e^{-\rho} \\ f_{2,0}(\rho) &= \rho(1 - \frac{1}{2}\rho)\, e^{-\frac{\rho}{2}} \\ f_{2,1}(\rho) &= \rho^2\, e^{-\frac{\rho}{2}} \\ \ldots &= \ldots \qquad \text{etc.} \end{aligned}$$

Ces polynômes sont des membres d'une classe spéciale de fonctions, les "polynômes de Laguerre" associés, dont la définition est[21]

$$L_q^p(x) = \frac{d^p}{dx^p}(L_q(x)) \tag{V.52}$$

où

$$L_q(x) = e^x . \frac{d^q}{dx^q}(e^{-x} x^q) \tag{V.53}$$

est le polynôme de Laguerre proprement dit[22].

[21] Voir appendice et cours de compléments de mathématique.

[22] Nous suivons la convention adoptée par Schiff, Pauling, Wilson et Fermi dans leur livre de mécanique quantique. Notons que la définition compatible avec les fonctions confluantes hyper-géométriques est

$$L_q^p(x) = (-1)^p \frac{d^p}{dx^p}(L_{p+q}(x))$$

Ici, les quantités q, p et la variable x sont respectivement liées au nombre quantique ℓ, n et à la variable ρ par les relations

$$p = 2\ell + 1 \tag{V.54}$$
$$q = n + \ell \tag{V.55}$$
$$x = \frac{2}{n}\rho = \frac{\mu}{m_0}\frac{2Zr}{na_0} \tag{V.56}$$

Rassemblant ces résultats, nous trouverons que les fonctions radiales $R_{n,\ell}(x)$ sont données par

$$R_{n,\ell}(x) = \frac{f_{n,\ell}(x)}{x} = N_{n,\ell}\; e^{-\frac{x}{2}} x^{\ell}\; L_{n+\ell}^{2\ell+1}(x) \tag{V.57}$$

où le coefficient de normalisation $N_{n,\ell}$ est obtenu en utilisant le résultat mathématique[23]

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{2\ell} \left[L_{n+\ell}^{2\ell+1}(x) \right]^2 x^2 dx = \frac{2n\left[(n+\ell)!\right]^3}{(n-\ell-1)!} \tag{V.58}$$

Par ailleurs, en revenant à la variable r par la transformation (V.56), il vient

$$\int_0^{\infty} \mid R_{n,\ell}(r) \mid^2 r^2 dr = \left(\frac{m_0}{\mu}\frac{na_0}{2Z} \right)^3 \int_0^{\infty} \left[R_{n,\ell}(x) \right]^2 x^2 dx \tag{V.59}$$

Il en résulte finalement

$$R_{n,\ell}(r) = -2\left(\frac{\mu}{m_0}\frac{Z}{na_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{(n-\ell-1)!}{n\left[(n+\ell)!\right]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu}{m_0}.\frac{2Zr}{na_0} \right)^{\ell} e^{-\frac{\mu}{m_0}\frac{Zr}{na_0}} L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{\mu}{m_0}\frac{2Zr}{na_0} \right) \tag{V.60}$$

Le tableau V.1 montre les fonctions $R_{n,\ell}(r)$ des trois premiers états quantiques de l'atome hydrogénoïde : $\mu = m_e$

[23]Voir appendice V.8.

n	ℓ	$R_{n\ell}(r)$	Not. spectr.
1	0	$2(\frac{Z}{a_0})^{\frac{3}{2}}e^{-Zr/a_0}$	$1S$
2	0	$(\frac{Z}{2a_0})^{\frac{3}{2}}(2-\frac{Zr}{a_0})e^{-Zr/2a_0}$	$2S$
2	1	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\frac{Z}{2a_0})^{\frac{3}{2}}(\frac{Zr}{a_0})e^{-Zr/2a_0}$	$2P$
3	0	$\frac{2}{3}(\frac{Z}{3a_0})^{\frac{3}{2}}(3-\frac{2Zr}{a_0}+\frac{2Z^2r^2}{9a_0^2})e^{-Zr/3a_0}$	$3S$
3	1	$\frac{2\sqrt{2}}{9}(\frac{Z}{3a_0})^{\frac{3}{2}}(\frac{Z^2r^2}{a_0^2})e^{-Zr/3a_0}$	$3P$
3	2	$\frac{4}{27\sqrt{10}}(\frac{Z}{3a_0})^{\frac{3}{2}}(\frac{Z^2r^2}{a_0^2})e^{-Zr/3a_0}$	$3D$

Tableau V.1 Fonctions radiales normalisées $R_{n,\ell}(r)$ pour $n = 1, 2, 3$.

Ces fonctions sont représentées graphiquement à la figure V.10.

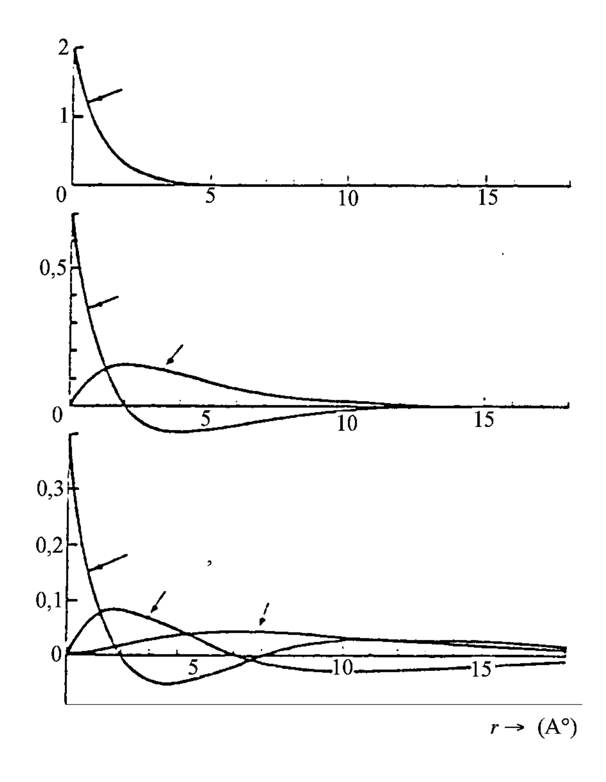


Figure V.10 : *Fonctions radiales hydrogénoïdes $R_{n,\ell}(r)$.*

Notons que toutes les fonctions radiales avec $\ell = 0$ sont différentes de zéro à l'origine, tandis que celles avec $\ell > 0$ s'annulent toutes pour $r = 0$. Le nombre de noeuds (points d'intersection avec l'axe r) vaut $n - \ell - 1$.

Les fonctions radiales obtenues ci-dessus peuvent être considérées comme les fonctions propres associées à l'énergie de l'atome hydrogénoïde. Ceci résultait déjà de la forme de l'équation (V.38). On peut en obtenir la confirmation car en rassemblant les résultats

(V.42) et (V.51), on constate que les niveaux d'énergie de l'atome hydrogénoïde[24]

$$E_{n,\ell} = -Z^2 \frac{\mu}{m_0} . \frac{I_0}{n^2} \tag{V.61}$$

ne dépendent que du nombre quantique $n = 1, 2, 3, \dots$ qui, pour cette raison, porte le nom de *nombre quantique principal.*

Le nombre $\ell = 0, 1, 2, \dots n-1$ s'appelle *nombre quantique azimutal,* parce qu'il détermine la valeur propre du carré du moment orbital $\ell(\ell+1)\hbar^2$. Le fait que les niveaux d'énergie d'un atome hydrogénoïde ne dépendent pas du nombre quantique azimutal doit être plutôt regardé comme un accident résultant de la forme particulière du potentiel coulombien. En effet, dès que $V(r)$ ne varie plus comme $-\frac{\alpha}{r}$ cette *dégénérescence coulombienne* disparaît.

Enfin, on donne au paramètre $m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$, le nom de *nombre quantique magnétique* parce qu'il caractérise la valeur propre de la composante $\langle \vec{L}_z \rangle = m_\ell \hbar$ du moment orbital et, par conséquent, aussi celle de la composante $\langle M_z \rangle$ du moment magnétique (cf. paragraphe IV.3.).

Ainsi, si nous maintenons tout d'abord n et ℓ fixes et faisons varier m_ℓ de $-\ell$ à $+\ell$, nous obtenons $2\ell + 1$ états de même énergie et de même $\mid \vec{L} \mid$, ne se distingant que par la composante de $\vec{L}$ selon une direction arbitrairement choisie. Cette *dégénérescence d'orientation* provient uniquement de l'invariance de $\hat{H}$ et de L^2, vis-à-vis des *rotations* et non de la forme particulière de $V(r)$.

Comme les niveaux d'énergie sont indépendants de ℓ et m_ℓ nous pouvons déterminer la dégénérescence totale d'un niveau E_n hydrogénoïde par la somme

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 1 + 3 + 5 + \dots 2n - 1 = n^2 \tag{V.62}$$

Remarquons que cette n^e dégénérescence associée aux différentes valeurs de $\ell : 0, \dots\ n-1$ apparaît à cause de l'invariance du potentiel coulombien $V(r) = -\frac{\alpha}{r}$ par rapport à un groupe de rotation élargi : 0(4) [25] différents du groupe de rotation usuel 0(3) (de L^2).

Le spectre d'énergie est donné à la figure V.11 avec leur notation spectroscopique

s (sharp) pour $\ell = 0$	d (diffuse) pour $\ell = 2$
p (principal) pour $\ell = 1$	f (fine) pour $\ell = 3$

[24]Remarquons l'accord parfait avec le résultat $-I_0/n^2$ obtenu par l'ancienne théorie de Bohr-Sommerfeld.

[25]Voir p.ex. L.I. Schiff, Quantum Mechanics 3rd ed. McGraw-Hill, 1969, p.237.

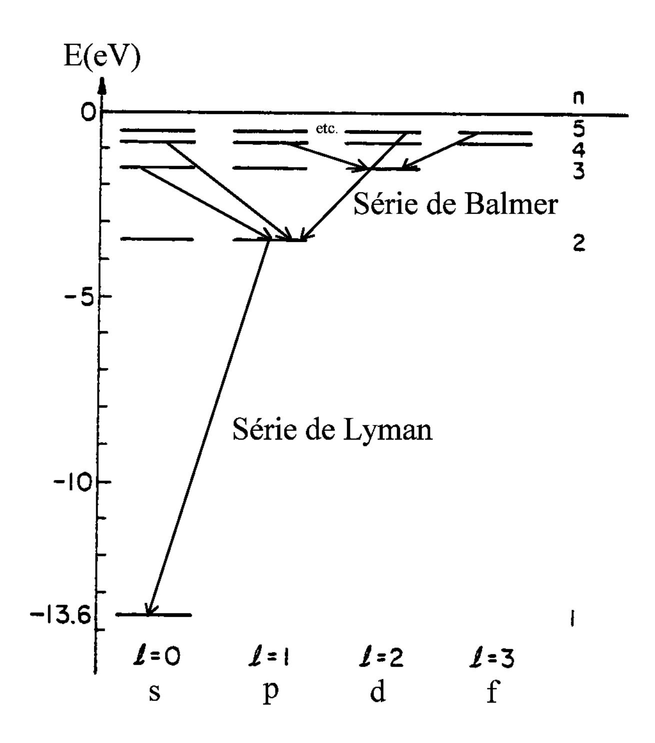


Figure V.11 : *Spectre des états stationnaires d'un atome hydrogénoïde lorsque l'effet du spin est négligé. Les flèches indiquent des transitions dipolaires pour lesquelles*[26] *($\Delta\ell = \pm 1$).*

Les raies émises par l'atome correspondent à des transitions permises ($\Delta\ell = \pm 1$) entre états stationnaires.
La fréquence d'une raie de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) est donnée par[27]

$$\nu = \frac{E_{n'} - E_n}{h} = \frac{I_0}{h}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)\frac{\mu}{m_0} \tag{V.63}$$

La transition vers un état $n = 1$ donne lieu à la série de Lyman
La transition vers un état $n = 2$ donne lieu à la série de Balmer
La transition vers un état $n = 3$ donne lieu à une série de Paschen
Les mesures précises de la position des raies permettent d'obtenir la valeur

$$\frac{I_0}{hc} = \frac{R_y}{hc} = 109,677 \text{ cm}^{-1}$$

[26] Voir Appendice et chapitre VI.

[27] Nombre d'onde qui est fréquemment utilisé en spectroscopie :

$$\nu = \frac{E}{h};\ \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E}$$
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc}$$

pour l'énergie d'ionisation (ou rydberg) alors que la valeur théorique vaut

$$\left(\frac{R_y}{hc}\right)_{\text{theor}} = \frac{1}{hc}\frac{e^4 m_0}{2\hbar^2} = 109,727 \text{ cm}^{-1}$$

Cette différence de 0,05 % provient de la correction

$$\frac{\mu}{m_0} \simeq \left(1 - \frac{m_0}{M_p}\right) = 1 - \frac{0,511}{938}$$

Nous verrons au paragraphe V.4 que les énergies d'un atome d'hydrogène réaliste dépendront effectivement des deux nombres quantiques n et ℓ si l'on tient compte du spin de l'électron.
Selon une terminologie consacrée, introduite par les spectroscopistes, on a coutume de désigner le niveau $E_{n,\ell}$ par un symbole constitué du nombre quantique principal n suivi de l'une des lettres $s, p, d, f, g, h, \ldots$ correspondant respectivement à $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \ldots$.
On dit de plus que les $2\ell + 1$ états quantiques de mêmes n et ℓ, et partant de même énergie et de même symbole, appartiennent à une même sous-couche et que les différentes sous-couches de même n forment une couche.
Selon une autre notation, principalement en honneur dans le domaine des rayons X, on désigne par les lettres majuscules $K, L, M, N, O, \ldots$ les couches correspondant à $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \ldots$.
Par ailleurs, on trouve que l'énergie des différentes sous-couches d'une même couche croît avec ℓ. Ceci se comprend aisément si l'on remarque qu'au voisinage du noyau, où les développements sont les mêmes que pour l'atome d'hydrogène, puisque le champ est pratiquement coulombien , la fonction d'onde radiale croît comme r^ℓ, de sorte que l'état s est le seul pour lequel $\Psi(0) \neq 0$. Pour les états $p, d, f, \ldots$ la fonction d'onde est en quelque sorte de plus en plus rejetée vers les régions extérieures de l'atome où le potentiel correspond à celui d'une charge de moins en moins élevée, par suite de l'effet d'écran des électrons internes. Ce rejet est de toute évidence un effet de la force centrifuge, d'autant plus important que ℓ est élevé.
Le schéma de niveaux auquel on est ainsi conduit se trouve, dans les grandes lignes, confirmé par l'étude expérimentale des rayons X. Ainsi l'application de la formule $E_n = -\left(\frac{1}{n^2}\right)\left(\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2}\right)$ aux niveaux K permet de justifier la *loi expérimentale de Moseley*, selon laquelle la fréquence des raies K est sensiblement proportionnelle à Z^2. D'autre part, si le niveau K est simple, il y a deux niveaux L, trois niveaux M, etc ... formant des "multiplets d'écran". Cependant, si l'on examine de plus près les résultats expérimentaux, on s'aperçoit que tous les niveaux prévus par la théorie actuelle sont en fait légèrement dédoublés sauf ceux qui correspondent à $\ell = 0$.
On sait également qu'il est possible, sur ces mêmes bases, d'interpréter la structure du tableau périodique des éléments à condition d'admettre qu'en fait tous les niveaux prévus par la théorie de Schrödinger doivent être également dédoublés, et que chacun des états quantiques ainsi obtenu ne peut être occupé que par un seul électron (principe d'exclusion de Pauli).
Enfin, le même modèle nous permet d'interpréter le spectre optique des alcalins dont l'enveloppe électronique comporte un certain nombre de couches complètes, plus un électron célibataire. Cet électron, en quelque sorte extérieur, est beaucoup moins lié que les autres

et l'étude de son mouvement, dans le champ de l'ion restant, permet d'interpréter les niveaux électroniques les plus bas intervenant dans le spectre optique. Le schéma de ces niveaux comparé à celui de l'hydrogène, nous montre que pour une même valeur de n, les niveaux ns, np, nd sont de plus en plus élevés et se rapprochent de plus en plus du niveau de l'atome d'hydrogène ; ce fait est d'ailleurs d'autant plus marqué que n est élevé, l'électron étant alors de plus en plus périphérique (voir figure V.12).
On notera ici également que tous les niveaux sont en fait des doublets serrés.
Notons enfin que l'existence expérimentale d'un dédoublement des niveaux, que nous venons de citer à trois reprises, montre que l'équation de Schrödinger n'est qu'une première approximation, à vrai dire excellente dans le cas des électrons lents (c'est-à-dire non relativistes), comme le montre la petitesse des dédoublements observés. Nous verrons plus loin comment la notion de spin permet de compléter cette théorie et d'expliquer ces effets secondaires.

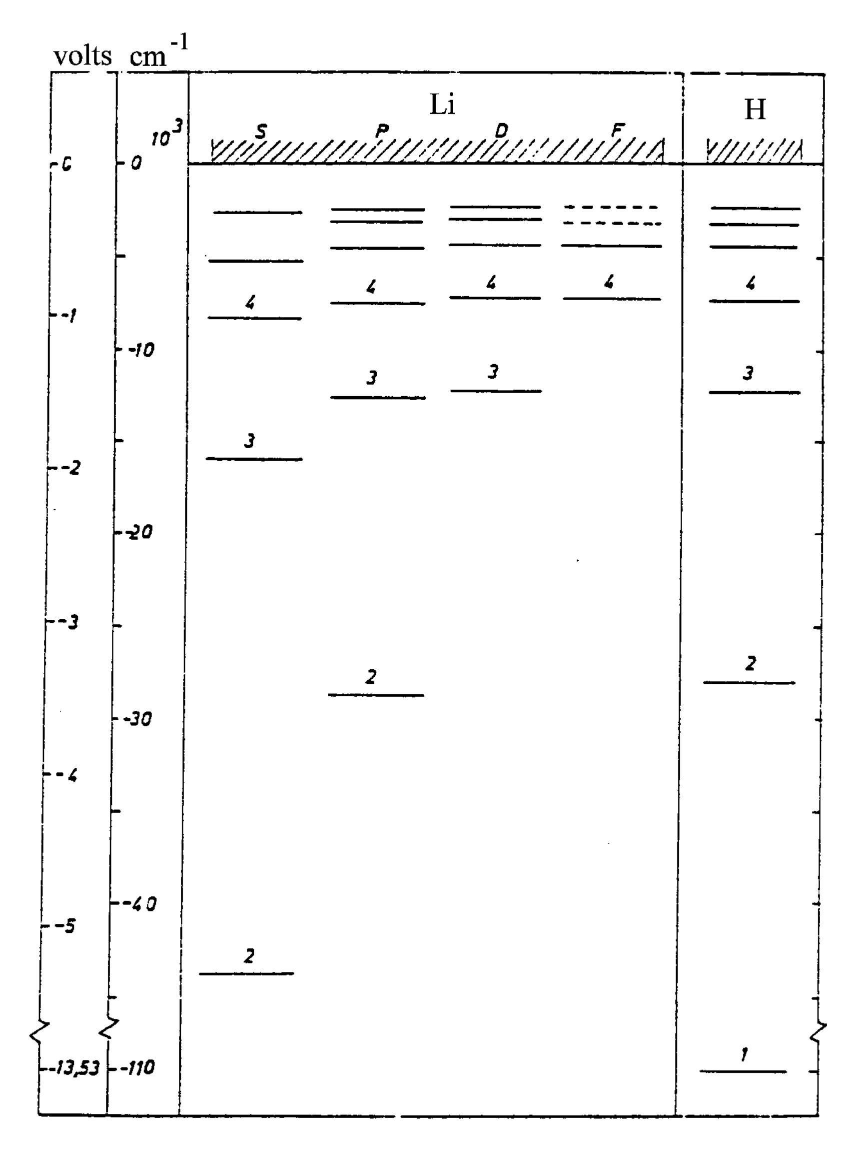


Figure V.12 : *Schéma de niveau du lithium comparé à celui de l'hydrogène.*

V.3.2 Fonction d'onde totale et ses propriétés

En tenant compte de la partie angulaire $Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$, la fonction d'onde totale orthonormée de l'atome hydrogénoïde (en négligeant l'effet du spin) s'écrit alors :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r}) = \langle r,\theta,\varphi \mid n,\ell,m_\ell\rangle = R_{n\ell}(r)\; Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \tag{V.64}$$

Le tableau V.2 fournit leurs expressions détaillées pour les niveaux d'énergie $n = 1, 2, 3$. Rappelons que

$$R_{n\ell}(r) = -2\left(\frac{Z}{na_0}\frac{\mu}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left\{\frac{(n-\ell-1)!}{n\left[(n+\ell)!\right]^3}\right\}^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu}{m_0}\frac{2Zr}{na_0}\right)^{\ell} e^{-\frac{\mu}{m_0}\frac{Zr}{na_0}} L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{\mu}{m_0}\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

$$Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = \left[\left(\frac{2\ell+1}{4\pi}\right)\frac{(\ell-\mid m_\ell\mid)!}{(\ell+\mid m_\ell\mid)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_{\ell,|m_\ell|}(\cos\theta).e^{im_\ell\varphi}\times\begin{cases}(-1)^{m_\ell} & \text{si } m_\ell>0\\ 1 & \text{si } m_\ell<0\end{cases}$$

	n	ℓ	m_ℓ		$\psi_{n\ell m_\ell}(r,\theta,\phi)$
K	1	0	0	$1s$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$
L	2	0	0	$2s$	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$
	2	1	0	$2p_0$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0}\exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)\cos\theta$
	2	1	±1	$2p_{\pm1}$	$\mp\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0}\exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)\sin\theta\exp(\pm i\varphi)$
M	3	0	0	$3s$	$\frac{1}{3\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{3Zr}{3a_0}+\frac{2Z^2r^2}{27a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$
	3	1	0	$3p_0$	$\frac{2}{27\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right)\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\cos\theta$
	3	1	±1	$3p_{\pm1}$	$\mp\frac{2}{27\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\sin\theta\exp(\pm i\varphi)$
	3	2	0	$3d_0$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)(3\cos^2\theta-1)$
	3	2	±1	$3d_{\pm1}$	$\mp\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\sin\theta\cos\theta\exp(\pm i\varphi)$
	3	2	±2	$3d_{\pm2}$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\sin^2\theta\exp(\pm 2i\varphi)$

Tableau V.2 : Fonctions d'ondes d'un atome hydrogénoïde pour $n = 1, 2, 3$.

Rappelons que

$$\widehat{P}_I\; Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) = (-1)^\ell\; Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$$

Les fonctions d'onde hydrogénoïdes possèdent donc une parité qui est déterminée par le nombre quantique ℓ.

V.3.3 Densités de probabilité radiale et angulaire

La probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume $d\vec{r} = r^2 dr d\Omega$ vaut

$$\begin{aligned} &\rho_{n,\ell,m_\ell} d\vec{r} \\ &=\mid \Psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi) \mid^2 r^2 dr\ d\Omega \\ &= (\mid R_{n,\ell}(r) \mid^2 r^2\ dr)\,(\mid Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \mid^2) \sin\theta\ d\ \theta\ d\ \varphi \end{aligned} \tag{V.65}$$

Les figures V.13 montrent les distributions de densité de probabilité $\mid \Psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi) \mid^2$ pour quelques états stationnaires.

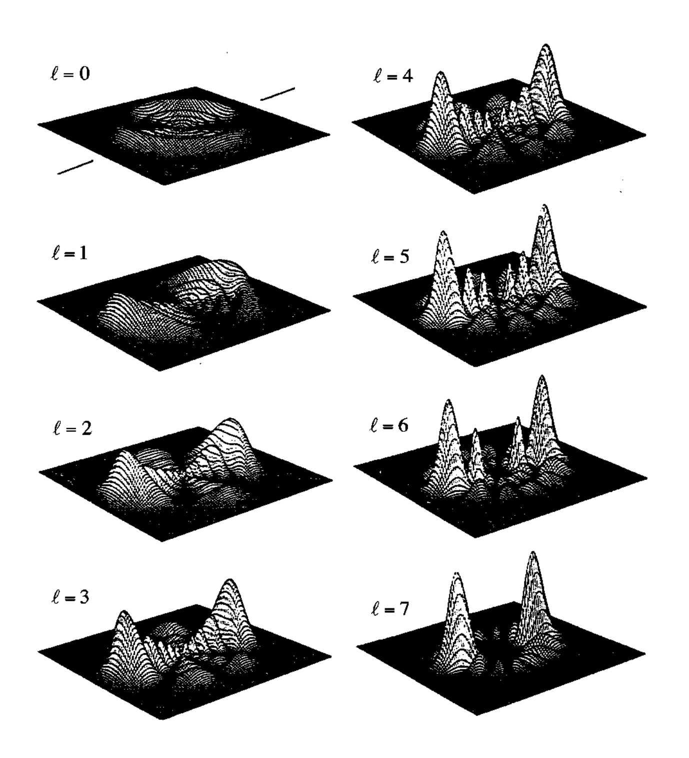


Figure V.13 : *Densité de probabilité de présence (ou densité de charge) électronique pour les états de l'hydrogène $n = 8$, $m = 0$, $\ell = 0, 1, \ldots, 7$, dans un plan φ=constante, en fonction de r et θ. La distribution spatiale est symétrique de révolution autour de l'axe polaire (figuré dans le cas $\ell = 0$). Les lignes nodales sont soit des cercles centrés sur le noyau (noeuds des fonctions radiales) soit des droites passant par le noyau (zéros des Y_ℓ^m). A trois dimensions, ceci correspond à des surfaces nodales (densité de probabilité nulle) sphériques ou coniques. Ces graphes ont été obtenus par W.P. Spencer à M.I.T., par odinateur. Figure extraite de D. HKeppler, M.G. Littman et M.L. Zimmerman "Highly Excited Atoms", Scientific American Vol. 244, p.108 (Mai 1981), ou Pour la Science Juillet 1981.*

Lorsqu'un atome hydrogénoïde se trouve dans un état stationnaire $\mid n, \ell, m\rangle$, la valeur moyenne de sa distance radiale entre l'électron et le noyau vaut ($\mu \equiv m_0$)

$$\begin{aligned}
\langle r\rangle_{n,\ell,m_\ell} &= \langle n,\ell,m_\ell \mid r \mid n,\ell,m_\ell\rangle \\
&= \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \; d\,\theta \mid Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)\mid^2}_{1} \int_0^{\infty} \mid R_{n,\ell}(r)\mid^2 r^3 dr \\
&= \frac{a_0}{2Z}\left[3n^2 - \ell(\ell+1)\right] \qquad \text{(V.66)}
\end{aligned}$$

D'où, pour l'état fondamental ($n = 1,\ \ell = 0,\ m_\ell = 0$), on obtient :

$$\langle r\rangle_{1S} = \frac{3}{2}\frac{a_0}{Z} \qquad \text{(V.67)}$$

d'autres valeurs moyennes utiles sont rassemblées ci-dessous[28]

$$\begin{aligned}
\langle r\rangle &= \frac{a_0 n^2}{Z}\left[1 + \frac{1}{2}\left\{1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2}\right\}\right] \\
\langle r^2\rangle &= \frac{a_0^2 n^4}{Z^2}\left[1 + \frac{3}{2}\left\{1 - \frac{\ell(\ell+1) - \frac{1}{3}}{n^2}\right\}\right] \\
\langle \frac{1}{r}\rangle &= \frac{Z}{a_0 n^2} \\
\langle \frac{1}{r^2}\rangle &= \frac{Z^2}{a_0^2 n^3\left(\ell + \frac{1}{2}\right)} \\
\langle \frac{1}{r^3}\rangle &= \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 \ell\left(\ell + \frac{1}{2}\right)(\ell+1)} \\
\langle \frac{1}{r^4}\rangle &= \frac{\frac{3}{2}Z^4\left\{1 - \frac{\ell(\ell+1)}{3n^2}\right\}}{a_0^4 n^3\left(\ell + \frac{3}{2}\right)(\ell+1)\left(\ell + \frac{1}{2}\right)\ell\left(\ell - \frac{1}{2}\right)}
\end{aligned}$$

Ceci nous conduit directement à une autre notion importante , la *densité de probabilité radiale*

$$g_{n,\ell}(r)dr = \mid R_{n,\ell}(r)\mid^2 r^2 dr \qquad \text{(V.68)}$$

C'est la probabilité de trouver l'électron à une distance r du noyau[29] (dans une couronne sphérique dr) (cf fig. V.14).

[28] Voir appendice V.8 et L. Pauling and E.B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill (1935).

[29] Cette quantité est généralement appelée "fonction de distribution radiale" $g(r)$.

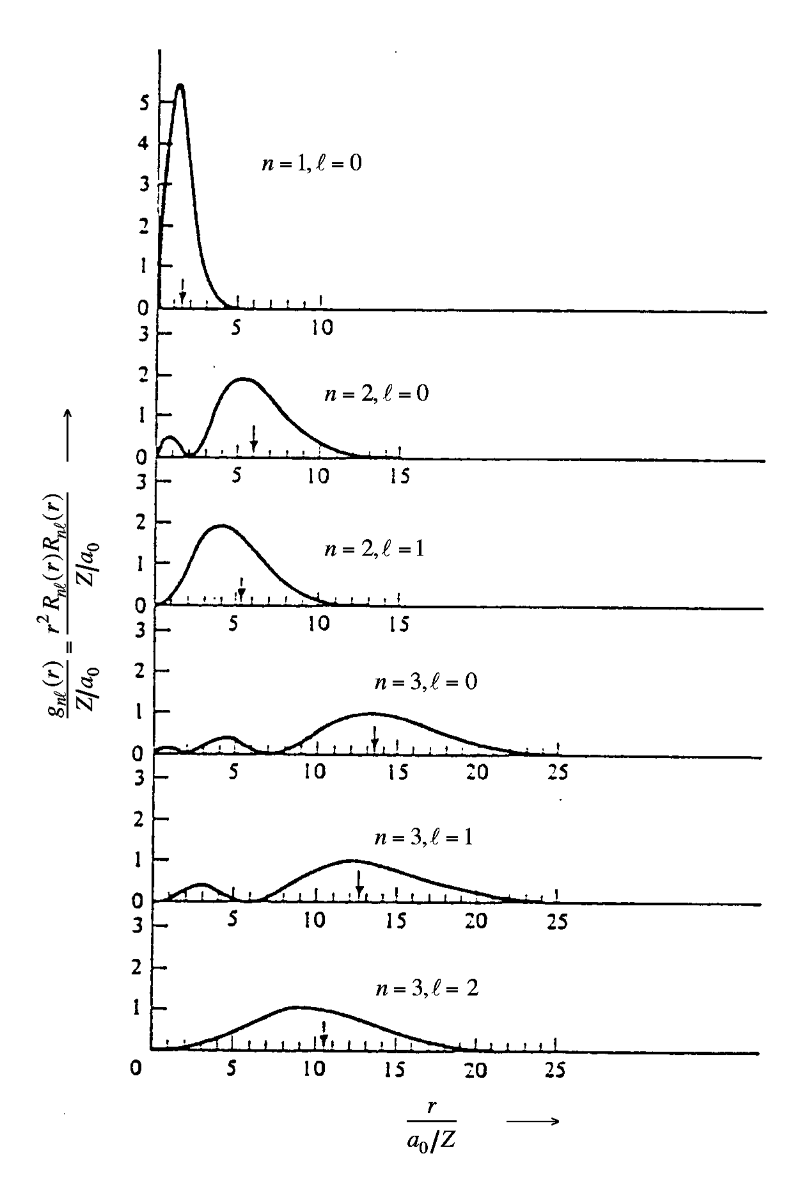


Figure V.14 : *Densité de probabilité radiale $g_{n,\ell}(r)$ de l'atome hydrogénoïde pour $n = 1, 2$ et 3. Les valeurs moyennes $\langle r\rangle_{n,\ell,m_\ell}$ sont indiquées par une flèche.*

Les valeurs $\langle r\rangle_{n,\ell,m_\ell}$ présentées par une flèche sur la figure V.14 indiquent en quelque sorte l'endroit où l'électron a le plus de chances de se trouver. Remarquons que cette valeur diffère légèrement de la distance r_m pour laquelle $g_{n,\ell}(r)$ est maximum.
Enfin, pour une valeur fixe de r, la probabilité de trouver l'électron en θ, φ dans l'élément $d\Omega$ vaut

$$\begin{aligned} P_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)d\Omega &= \mid Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \mid^2 d\Omega \\ &= \mid \Theta_{\ell,m_\ell}(\theta) \mid^2 d\Omega \end{aligned} \tag{V.69}$$

Cette probabilité est indépendante de l'angle azimutal φ mais dépend seulement de l'angle θ par la distribution de probabilité

$$\mid \Theta_{\ell,m_\ell}(\theta) \mid^2 \sim \mid P_{\ell,m_\ell}(\cos\theta) \mid^2$$

telle que (cf. fig. V.15) pour $\theta = \theta_0$ la distance r_0 à partir de l'origine correspond à $r_0 = [\Theta(\theta_0)]^2$.

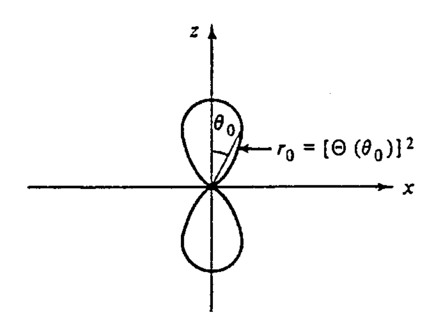


Figure V.15 : *Représentation polaire pour un état hydrogénoïde p ($\ell = 1$).*

La figure V.16 représente des états hydrogénoïdes correspondant à $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$.

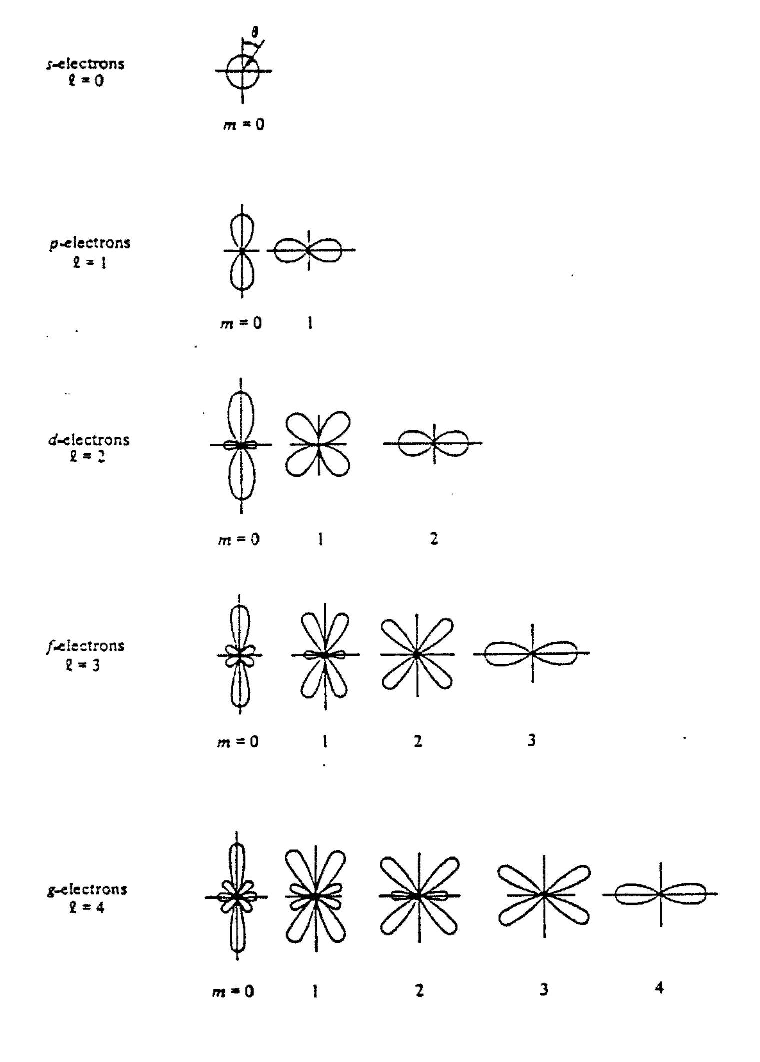


Figure V.16 : *Représentation polaire des orbitales hydrogénoïdes s, p, d, f et g.*

Considérons maintenant deux représentations différentes de l'état stationnaire $| \, 2p\rangle$ de l'atome d'hydrogène. On adopte généralement les notations suivantes :

$$| \, 2p_0\rangle = \Psi_{2,1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{2,1}(r) \cos\theta = R_{2,1}(r) \; Y_{1,0}(\theta, \varphi)$$

$$| \, 2p_{+1}\rangle = \Psi_{2,1,+1} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{2,1}(r) \sin\theta \; e^{i\varphi} = R_{2,1}(r) \; Y_{1,+1}(\theta, \varphi)$$

$$| \, 2p_{-1}\rangle = \Psi_{2,1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{2,1}(r) \sin\theta \; e^{-i\varphi} = R_{2,1}(r) \; Y_{1,-1}(\theta, \varphi)$$

La représentation géométrique de ces orbitales est montrée à la fig. V.17.

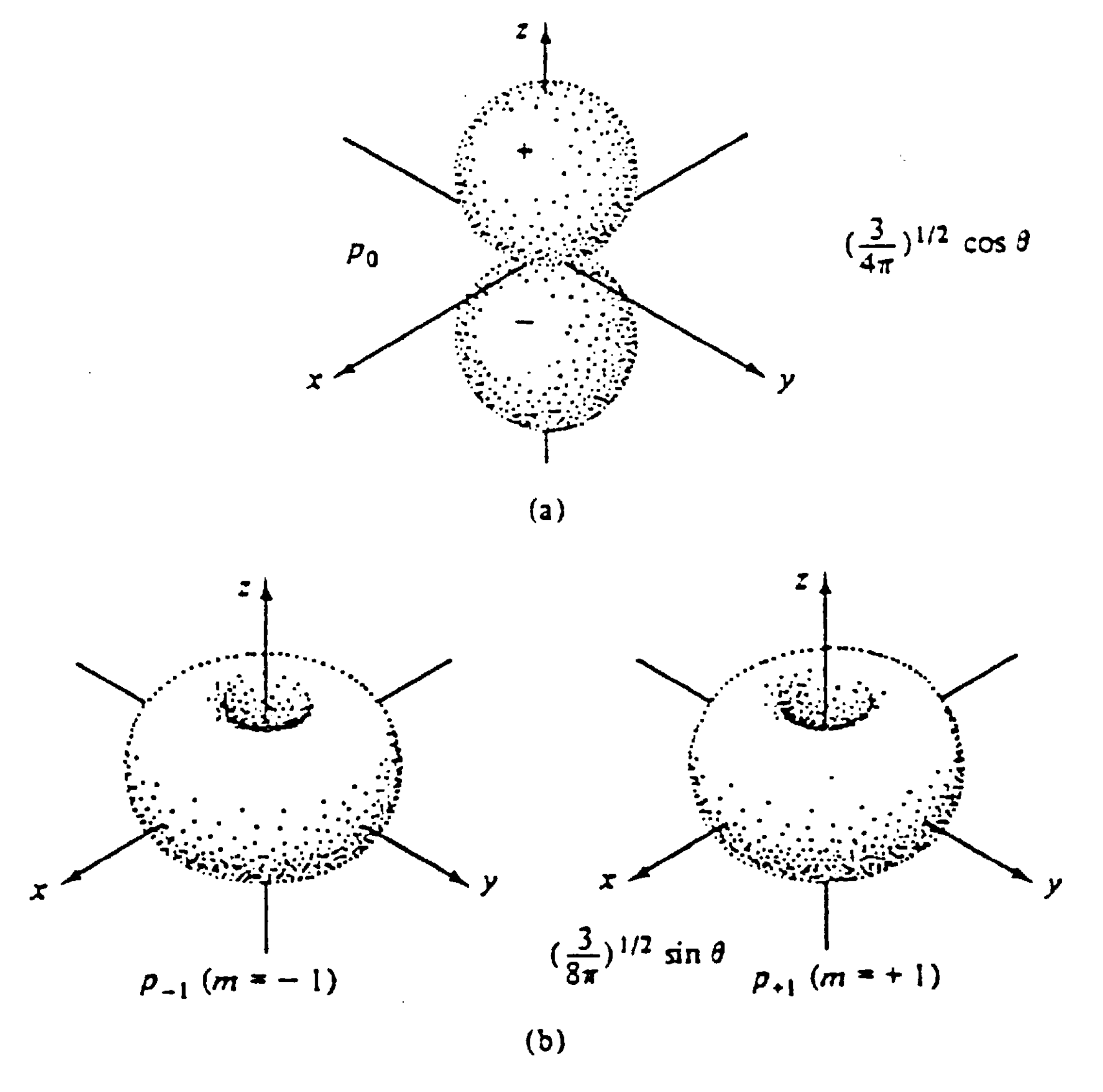
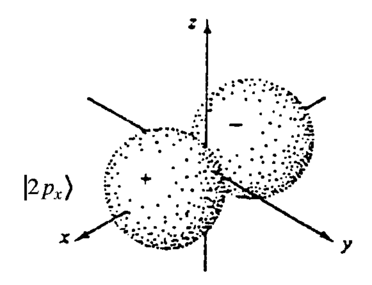


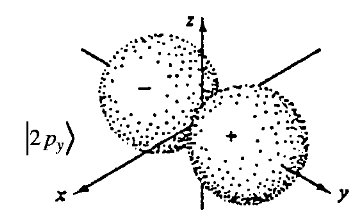
Figure V.17 : *Représentation géométrique des harmoniques sphériques associées à $\ell = 1$: (a) Y_{10}, (b) $|Y_{1,-1}|$, (c) $|Y_{1,+1}|$.*

Formons maintenant les superpositions linéaires :

$$
\begin{aligned}
\mid 2p_z\rangle &\equiv \mid 2p_0\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{2,1}(r)\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{2,1}(r)\frac{z}{r} \\
\mid 2p_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mid 2p_{+1}\rangle - \mid 2p_{-1}\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{2,1}(r)\left(2\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\right)\sin\theta\cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{2,1}(r)\left(2\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\right)\frac{x}{r} \\
\text{et} & \\
\mid 2p_y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mid 2p_{+1}\rangle + \mid 2p_{-1}\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{2,1}(r)\left(2\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\right)\sin\theta\sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{2,1}(r)\left(2\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\right)\frac{y}{r}
\end{aligned}
$$

dont la représentation géométrique (cf. fig. V.18) est différente.





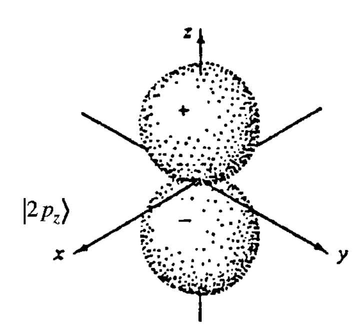


Figure V.18 : *Représentation géométrique des orbitales $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$, $|2p_z\rangle$ de l'atome d'hydrogène.*

Notons que les fonctions $\mid 2p_0\rangle, \mid 2p_{+1}\rangle, \mid 2p_{-1}\rangle$ et $\mid 2p_z\rangle, \mid 2p_y\rangle, \mid 2p_x\rangle$ forment deux représentations équivalentes D^1 du groupe de rotation associées à $\ell = 1$.

V.3.4 Le moment angulaire orbital et le modèle vectoriel

Comme, pour l'atome hydrogénoïde

$$\widehat{L}^2 \mid n, \ell, m_\ell\rangle = \hbar^2\ell(\ell+1) \mid n, \ell, m_\ell\rangle \text{ et } \widehat{L}_z \mid n, \ell, m_\ell\rangle = \hbar m_\ell \mid n, \ell, m_\ell\rangle;$$

lorsque l'atome se trouve dans un état $\mid n, \ell, m_\ell\rangle$, les observables L^2 et L_z sont mesurables avec une précision illimitée et l'on obtient les valeurs

$$\begin{aligned} \langle\widehat{L}^2\rangle_{n,\ell,m_\ell} &= \hbar^2\ell(\ell+1) \\ \langle\widehat{L}_z\rangle_{n,\ell,m_\ell} &= \hbar m_\ell \end{aligned}$$

tandis que, pour les autres composantes, on peut vérifier que

$$\langle\widehat{L}_x\rangle_{n,\ell,m_\ell} = 0 \qquad \langle\widehat{L}_y\rangle_{n,\ell,m_\ell} = 0$$

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de l'*ancienne mécanique quantique*. On était alors conduit, par application des règles de quantification de Bohr-Sommerfeld, à attribuer à l'orbite un moment cinétique $\hbar\ell$; en outre, le plan de celle-ci devait être orienté dans l'espace de telle façon que la projection de ce moment sur un axe privilégié égale un multiple entier de $\hbar$, soit $m_\ell\hbar$. On trouvait ainsi $2\ell+1$ orientations privilégiées (représentées schématiquement sur la figure V.19 pour $\ell = 2$. C'est ce que l'on appelait la quantification dans l'espace :

$$\cos\theta = \frac{m_\ell}{\sqrt{\ell(\ell+1)}}$$

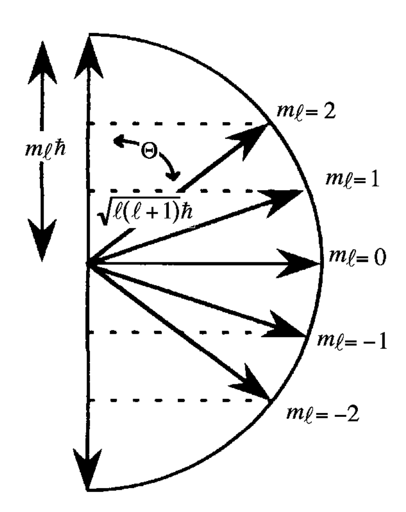


Figure V.19 : *Modèle vectoriel.*

Ce "modèle vectoriel" a rendu de grands services et il peut encore nous donner une image intuitive du fait que les valeurs propres de $\widehat{L}_z$ sont comprises entre $-\hbar\ell$ et $\hbar\ell$. Cependant, on s'était très vite rendu compte à l'époque que, pour rester en accord avec l'expérience (spectres moléculaires de rotations), il fallait remplacer ℓ^2 par $\ell(\ell+1)$. Ceci provient du fait que si le système est dans un état où $\widehat{L}_z$ possède une valeur bien determinée $m\hbar$, alors que $\widehat{L}_x$ et $\widehat{L}_y$ fluctuent autour de valeurs moyennes nulles par raison de symétrie.
Enfin, la necessité de choisir une direction privilégiée dans l'espace était fort gênante sauf dans le cas où un champ extérieur, électrique ou magnétique, fournit cette direction (la situation devenait d'ailleurs inextricable en la présence simultanée de ces deux champs). Dans la théorie actuelle, cette difficulté n'existe plus : le système isolé ne connaît plus de direction privilegiée, mais celle-ci apparaît d'elle-même dès qu'une expérience est montée dans le but de mesurer la composante de $\vec{L}$ selon une direction librement choisie.
La précession du moment angulaire $\vec{L}$ autour de l'axe polaire s'effectue sur differents cônes comme l'indique la figure V.20. Pour $\ell = 2$ la longueur du vecteur $\vec{L}$ est donc $\sqrt{3}\hbar$ et la figure est composée de cinq cônes qui correspondent aux cinq valeurs $2\ell+1$ de m_ℓ.

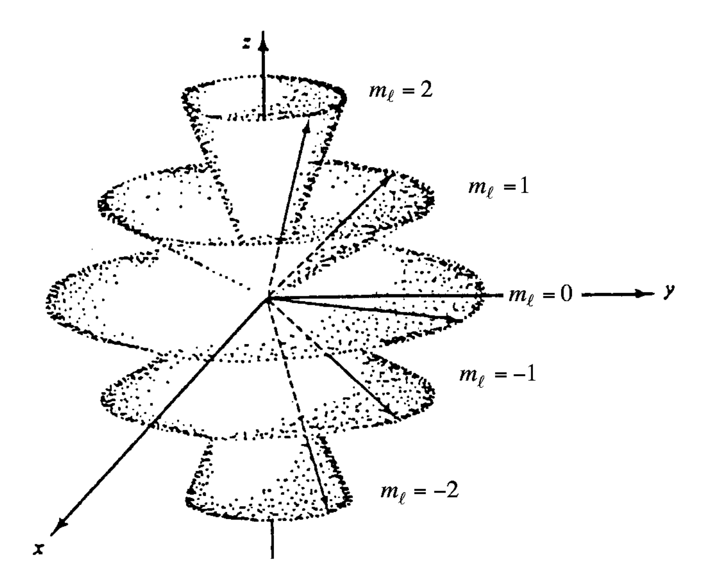


Figure V.20 : *Précession du moment angulaire $\vec{L}$ autour de l'axe polaire Oz (axe de quantification) pour $\ell = 2$. La longueur du vecteur $\vec{L}$ vaut $\ell(\ell+1)\hbar = \sqrt{3}\hbar$ et le nombre de cônes est égal aux $2\ell = 1 = 5$ valeurs possibles du nombre quantique magnétique m_ℓ.*

Il existe une corrélation évidente entre la figure V.20 et la figure V.16. En effet, nous remarquons par exemple que pour $\ell = 2$ la densité de probabilité est plus grande dans le plan xy lorsque $\mid m_\ell \mid = 2$. Ceci correspond bien à la valeur la plus élevée de L_z pour $\mid m_\ell \mid = 2$ (cf. fig. V.20).

V.3.5 Courant de probabilité et moment magnétique orbital

Considérons d'abord la densité de courant de probabilité d'un électron de masse μ de l'atome lorsque celui-ci se trouve dans un état $\mid n, \ell, m_\ell\rangle$.

Nous avons appris (II.8) que ce courant est lié à la fonction d'onde par l'expression

$$\vec{j}(\vec{r},t) = -\frac{i\hbar}{2\mu}\left\{\Psi^*(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t) - \Psi(\vec{r},t)\nabla\Psi^*(\vec{r},t)\right\} \tag{V.70}$$

que nous pouvons encore écrire[30] :

$$\vec{j}(\vec{r},t) = -\frac{\hbar}{\mu}Im\Big\{\Psi^*(\vec{r},t)\nabla\Psi(\vec{r},t)\Big\} \tag{V.71}$$

où l'opérateur Laplacien s'écrit en coordonnées polaires :

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r}\hat{r} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\hat{\theta} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\hat{\varphi}, \tag{V.72}$$

$\hat{r}, \hat{\theta}, \hat{\varphi}$ étant les vecteurs unitaires attachés à ces coordonnées.
Or la fonction d'onde de l'électron hydrogénoïde est donnée par (si on néglige son spin) :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r},t) = R_{n,\ell}(r)\Theta(\theta)\frac{e^{im_\ell\varphi}}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \tag{V.73}$$

Notons que les fonctions $R_n, \ell(r)$ et $\Theta(\theta)$ sont réelles, seul le terme $e^{im_\ell\varphi}$ contribue donc au courant de probabilité. On obtient

$$\vec{j}_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r},t) = \frac{\hbar}{\mu}Im\left\{\Psi^*_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r},t)\hat{\varphi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Psi_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r},t)\right\}$$

et finalement

$$\vec{j}_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r}) = \hat{\varphi}\frac{\hbar m_\ell}{\mu r\sin\theta}\rho_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r}) \tag{V.74}$$

Nous constatons donc que le courant de probabilité qui est un flux par unité de surface peut ici être considéré comme un *flux rotatif*, c.-à-d. une distribution de charge électronique $\rho_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r})$ qui tourne autour de l'axe $0z$.
Nous remarquons que ce flux se dirige suivant des angles croissants pour $m_\ell > 0$ et suivant des angles décroissants pour $m_\ell < 0$. L'intensité du flux est proportionnelle à m_ℓ et à la densité de charge $\rho_{n,\ell,m_\ell}(\vec{r})$. Ainsi, les états $\mid 2p_{\pm1}\rangle$ donnent lieu à un courant de *probabilité non nul*. Par contre, nous pouvons vérifier sans difficulté que les états $\mid 2p_x\rangle$, $\mid 2p_y\rangle$ qui présentent une base équivalente d'états stationnaires donnent lieu a un courant rotatif nul. Ce sont donc des sortes d'*ondes stationnaires non rotatives* (voir fig. V.17).

[30] $Im\{\dots\}$ désigne la partie imaginaire du crochet $\{\dots\}$.

Comme il a été discuté au chapitre IV (V.100), une densité de charge en rotation donne lieu à un moment magnétique orbital dont la valeur moyenne dans l'état $\mid n, \ell, m_\ell\rangle$ vaut

$$\langle\hat{\vec{\mathcal{M}}}\rangle = -\frac{\mid e \mid}{2\mu c}\langle n, \ell, m_\ell \mid \hat{\vec{L}} \mid n, \ell, m_\ell\rangle \tag{V.75}$$

Nous obtenons donc immédiatement pour la valeur moyenne de la composante z :

$$\widehat{L}_z \mid n, \ell, m_\ell\rangle = \hbar m_\ell \mid n, \ell, m_\ell\rangle$$

$$\langle\hat{\mathcal{M}}_z\rangle = -g_\ell \mu_B m_\ell \qquad (g_\ell = 1)$$

Exercice : déterminez les valeurs moyennes de $\vec{\mathcal{M}}_z$ dans les états $\mid 2p_{\pm 1}\rangle$ et $\mid 2p_x\rangle$, $\mid 2p_y\rangle$.

V.4 *Structure fine des atomes alcalins*

V.4.1 Interactions spin-orbite

Quoique la plupart des résultats théoriques sur l'atome d'hydrogénoïde sont en accord avec l'expérience, des corrections secondaires, qui sont essentiellement dues au spin de l'électron, s'imposent. En effet, nous avons vu au chapitre IV que le moment magnétique associé au spin de l'électron vaut :

$$\vec{\mathcal{M}}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} = -g_s \frac{\mid e \mid}{2\mu c}\vec{S} \sim -\mu_B \vec{\sigma} \tag{V.76}$$

c.-à-d. donne lieu à un rapport gyromagnétique anormal

$$\gamma = \left|\frac{\vec{\mathcal{M}}_s}{\vec{S}}\right| = g_s \frac{\mid e \mid}{2m_0 c} \sim \frac{\mid e \mid}{m_0 c} \tag{V.77}$$

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'électron n'est pas au repos. En conséquence, dans un système d'axes attaché à l'électron, c.-à-d. où l'électron est au repos, le proton est en mouvement. Or nous savons qu'une charge en mouvement produit un champ magnétique[31]. L'électron ressent donc un champ magnétique dû au proton en mouvement et qui est lié au champ électrique du proton $\vec{\varepsilon}$ par la relation (cf. fig. V.21) :

$$\vec{B} = -\frac{1}{c}(\vec{v} \wedge \vec{\varepsilon}) = -\frac{1}{m_0 c}(\vec{p} \wedge \vec{r})\frac{\mid \vec{\varepsilon} \mid}{r} \tag{V.78}$$

[31]Voir p.ex. le cours d'Electromagnétisme (2me candi) ou encore J.D. Jackson, Classical Electrodynamics, Wiley, 1962, p.380.

avec

$$e \mid \vec{\varepsilon} \mid = \left| \frac{dV(r)}{dr} \right| \qquad \text{(V.79)}$$

En tenant compte de l'expression du mouvement angulaire orbital, ($\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$), on obtient :

$$\vec{B} = \frac{1}{2} \frac{1}{m_0 c} \frac{1}{r} \frac{1}{\mid e \mid} \left| \frac{dV(r)}{dr} \right| \vec{L} \qquad \text{(V.80)}$$

La présence du facteur $\frac{1}{2}$ a été justifiée par Thomas[32] dans le cadre de la relativité restreinte. Cet effet, qui porte le nom de *précession de Thomas* est en accord avec l'-expérience.

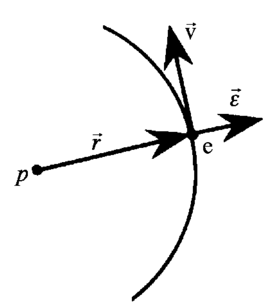


Figure V.21 : *Un électron se déplaçant à la vitesse $\vec{v}$ dans le champ électrique $\vec{\varepsilon}$ du proton.*

Le moment magnétique de l'électron $\vec{\mathcal{M}}_s$ interagit avec ce champ magnétique (V.80) et ceci conduit à l'énergie d'interaction

$$\begin{aligned} V_{s0}(r) &= -\vec{\mathcal{M}}_s.\vec{B} = g_s\, \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}. \left(\frac{1}{2m_0 c} \frac{1}{r} \frac{1}{\mid e \mid} \left| \frac{dV(r)}{dr} \right| \vec{L} \right) \\ &= \frac{1}{2(m_0 c)^2} \frac{1}{r} \left| \frac{dV(r)}{dr} \right| (\vec{S}.\vec{L}) \end{aligned} \qquad \text{(V.81)}$$

Or dans le cas d'un atome hydrogénoïde $\mid V(r) \mid = \left| \frac{Ze^2}{r} \right|$ et l'interaction spin-orbite devient

$$V_{s0} = \frac{Z \mid e \mid^2}{2m_0^2 c^2} \frac{\vec{L}.\vec{S}}{r^3} \qquad \text{(V.82)}$$

En vue de déterminer l'ordre de grandeur de ce terme, il suffit de noter que $\langle \hat{\vec{L}}.\hat{\vec{S}} \rangle \sim \hbar^2$ et $\langle r \rangle \sim a_0$. Il vient alors

$$V_{s0} \sim Z.I_0 \alpha^2 \sim 10^{-4} \text{ eV}$$

[32]Comme du point de vue expérimental, le système de référence au repos est plutôt le noyau, on doit faire une transformation du système d'axes et Thomas a montré qu'un observateur au repos sur le noyau voit l'électron en précession à la fréquence $\vec{\omega} = -\frac{|e|}{2m_0 c^2} \vec{v} \wedge \vec{\varepsilon}$.

Voir p.ex. J.D. Jackson, p.364 ou L.H. Thomas,Nature 117, 514 (1926).

où $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ est appelé la constante de structure fine.
L'hamiltonien du système peut donc s'écrire sous la forme

$$H = H_0 + V_{s0} \tag{V.83}$$

où l'interaction spin-orbite

$$V_{s0} = \frac{\lambda}{\hbar^2}\vec{S}.\vec{L} \tag{V.84}$$

avec

$$\lambda = \frac{\hbar^2 Z \mid e \mid^2}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r^3} \tag{V.85}$$

peut être considérée comme une faible contribution par rapport au problème non perturbé caractérisé par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}_0 \mid n, \ell, m_\ell\rangle \otimes \mid s, m_s\rangle = E_n \mid n, \ell, m_\ell\rangle \otimes \mid s, m_s\rangle \tag{V.86}$$

Nous remarquons de suite que la présence de cette contribution ne simplifie certainement pas le problème posé. En effet, il est facile de vérifier que le nouveau hamiltonien $\hat{H}$ ne commute plus avec les composantes des moments angulaires $\hat{\vec{L}}$ et $\hat{\vec{S}}$ (et en particulier avec $\widehat{L}_z$ et $\hat{S}_z$). En d'autres termes, m_ℓ et m_s ne sont plus de "bons nombres quantiques".
Par contre, nous constatons que le moment angulaire total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

donne lieu aux relations de commutation

$$[\hat{H}, \hat{J}^2] = [\hat{H}, \hat{J}_z] = 0 \tag{V.87}$$

et par ailleurs,

$$[\hat{H}, \widehat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{S}^2] = 0 \tag{V.88}$$

Nous pouvons donc toujours choisir une base de vecteurs propres communs du type

$$\mid n, \ell, s\ ;\ j, m_j\rangle$$

telles que

$$\begin{aligned}
\hat{S}^2 \mid n, \ell, s \ ; \ j, m_j\rangle &= \hbar s(s+1) \mid n, \ell, s \ ; \ j, m_j\rangle && \text{(V.89)}\\
\widehat{L}^2 \mid n, \ell, s \ ; \ j, m_j\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1) \mid n, \ell, s \ ; \ j, m_j\rangle && \text{(V.90)}\\
\hat{J}^2 \mid n, \ell, s \ ; \ j, m_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1) \mid n, \ell, s \ ; \ j, m_j\rangle && \text{(V.91)}\\
\hat{J}_z \mid n, \ell, s \ ; \ j, m_j\rangle &= \hbar m_j \mid n, \ell, s \ ; \ j, m_j\rangle && \text{(V.92)}
\end{aligned}$$

De plus, comme il a été montré au chapitre précédent, cette base peut s'écrire comme une combinaison linéaire des états non perturbés (V.86) donnée par[33] :

$$\mid n, \ell, s \ ; \ j, m_j\rangle = C_{m_\ell, \frac{1}{2}} \mid n, \ell, m_\ell\rangle \otimes \mid \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + C_{m_\ell, -\frac{1}{2}} \mid n, \ell, m_\ell\rangle \otimes \mid \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \qquad \text{(V.93)}$$

avec

$$m_j = m_\ell + m_s \qquad \text{(V.94)}$$

et

$$\mid \ell - s \mid \leq j \leq \mid \ell + s \mid \qquad \text{(V.95)}$$

résultant du modèle vectoriel de la figure V.22.

[33] C'est un autre cas particulier de couplage de moments angulaires dont les coefficients $C_{m_\ell, \pm\frac{1}{2}}$ portent le nom de "coefficient de Clebsch-Gordan". Une étude approfondie et très complète des moments angulaires et leur couplage se trouve dans l'ouvrage "Quantum Theory of Angular Momentum", D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev et V.K. Khersonskii, ed. World Scientific (1988).

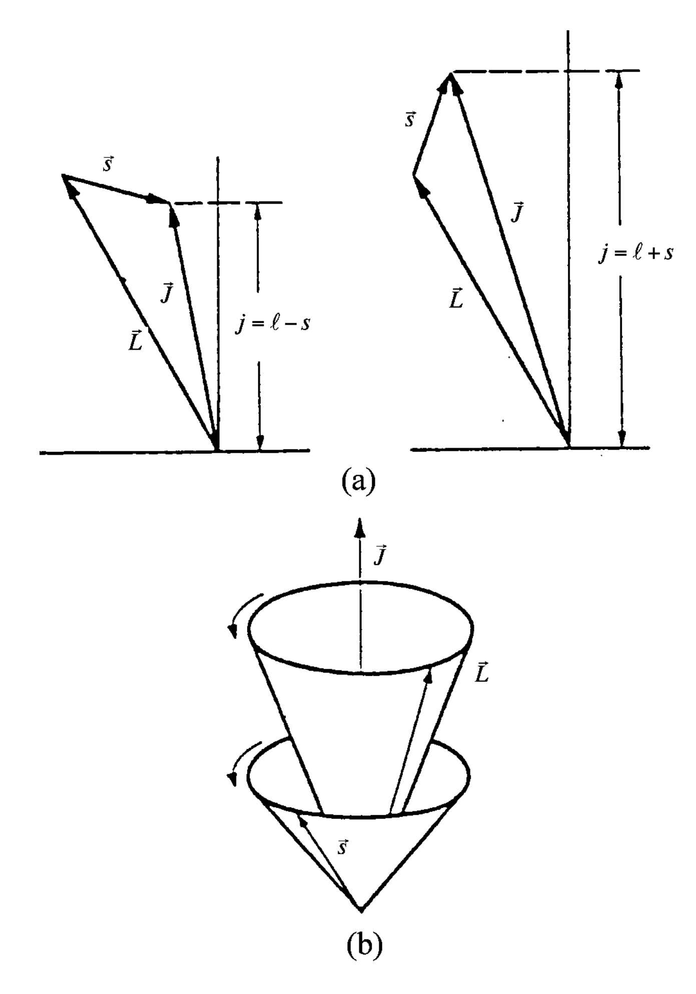


Figure V.22 : *Modèle vectoriel : (a) Deux orientations possibles du moment angulaire de spin et du moment angulaire orbital de l'électron. (b) Le couplage spin-orbite donne lieu à un mouvement de précession de $\vec{S}$ et $\vec{L}$ autour de $\vec{J}$ à la même vitesse angulaire.*

Dans le cas présent, j prend seulement les valeurs

$$j = \ell \pm \frac{1}{2}$$

En tenant compte des relations (V.89), l'élément de matrice de $\vec{S}.\vec{L}$ s'écrit

$$\begin{aligned}
&\langle \ell', s' \; ; \; j', m_{j'} \mid \vec{S}.\vec{L} \mid \ell, s \; ; \; j, m_j \rangle \\
&\quad = \langle \ell', s' \; ; \; j', m_{j'} \mid \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \widehat{L}^2 - \hat{S}^2) \mid \ell, s \; ; \mathrm{j}, m_j \rangle \\
&\quad = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]\delta_{jj'}.\delta_{m_j m_{j'}}.\delta_{\ell\ell'}.\delta_{ss'} \qquad \text{(V.96)}
\end{aligned}$$

Nous remarquons que cette nouvelle base diagonalise la perturbation V_{S0} et l'on obtient pour la correction d'énergie

$$\begin{aligned}\Delta E_{s0} &= \frac{Z\mid e\mid^2}{2m_0^2c^2}\langle\, n,\ell,\frac{1}{2}\ ;\ j,m_j \left|\frac{\vec{L}.\vec{S}}{r^3}\right| n,\ell,\frac{1}{2};\ j,m_j\rangle \\ &= \frac{Z\mid e\mid^2}{2m_0^2c^2}\langle\frac{1}{r^3}\rangle_{n,\ell}\frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1)\ell(\ell+1)-\frac{3}{4}\right] \qquad \text{(V.97)}\end{aligned}$$

c.-à-d. pour $j=\ell+\frac{1}{2}$

$$(\Delta E_{s0})_{j=\ell+\frac{1}{2}} = \frac{Z\mid e\mid^2}{2m_0^2c^2}\langle\frac{1}{r^3}\rangle_{n,\ell}\frac{\hbar^2}{2}(\ell) \qquad \text{(V.98)}$$

et pour $j=\ell-\frac{1}{2}$

$$(\Delta E_{s0})_{j=\ell-\frac{1}{2}} = \frac{Z\mid e\mid^2}{2m_0^2c^2}\langle\frac{1}{r^3}\rangle_{n,\ell}\frac{\hbar^2}{2}[-(\ell+1)] \qquad \text{(V.99)}$$

où[34]

$$\langle\frac{1}{r^3}\rangle_{n,\ell} = \int_{\infty}^{\infty} r^2dr \mid R_{n,\ell}(r)\mid^2\frac{1}{r^3} = \frac{Z^3}{a_0^3n^3\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \qquad \text{(V.100)}$$

Ou encore, en tenant compte de (V.100)

$$(\Delta E_{s0}) = \frac{1}{2}\frac{\mid E_n\mid (Z.\alpha_0)^2}{n\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)}\left[j(j+1)-\ell(\ell+1)-\frac{3}{4}\right] \qquad \text{(V.101)}$$

étant E_n l'énergie du système non perturbé associé au nombre quantique principal n.
Finalement :

$$\begin{aligned}\varepsilon_+ &= (\Delta E_{s0})_{j=\ell+\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\frac{\mid E_n\mid (Z.\alpha_0)^2}{n(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \qquad \text{(V.102)}\\ \varepsilon_- &= (\Delta E_{s0})_{j=\ell-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}\frac{\mid E_n\mid (Z.\alpha_0)^2}{n(\ell+\frac{1}{2})\ell} \qquad \text{(V.103)}\end{aligned}$$

La distance relative entre les deux niveaux ε_- et ε_+ vaut donc

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\mid E_n\mid} = \frac{\varepsilon_+-\varepsilon_-}{\mid E_n\mid} = \frac{1}{2}(Z\alpha_0)^2\frac{2\ell+1}{n\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \sim 10^{-4} \qquad \text{(V.104)}$$

d'où le nom de "*structure fine*" donné à ce faible éclatement du niveau d'énergie E_n.

[34]Voir page V.29.

Cette correction quoique très petite est cependant détectable. Elle est notamment responsable du fameux *doublet de la raie de D du sodium* (cf. fig. V.23).

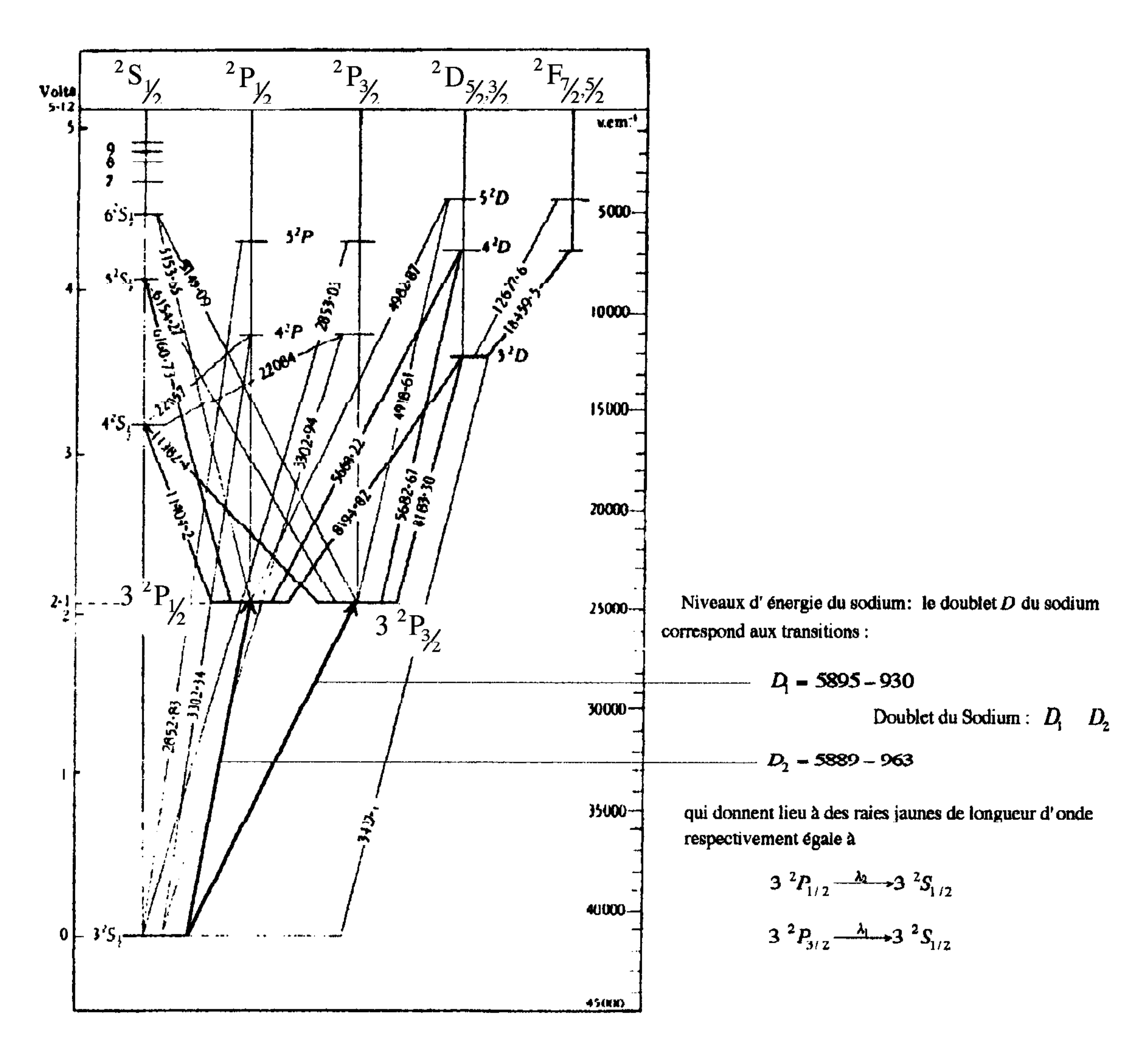


Figure V.23 : *Niveaux d'énergie du sodium : le doublet D du sodium correspond aux transitions :* $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ *et* $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ *qui donnent lieu à des raies jaunes de longueur d'onde respectivement égale à* $\lambda_2 = 4926Å$ *et* $\lambda_1 = 4965Å$*.*

En spectroscopie, ces deux niveaux sont représentés, dans les notations de Russel-Saunders, par le symbole[35] $^2s, {}^2p, {}^2d, {}^2f, {}^2g, \ldots$ selon que $\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots$.
Pour l'uniformité de l'écriture, on convient de maintenir cet indice pour le niveau s qui reste pourtant simple.
Le couplage spin-orbite permet encore d'interpréter qualitativement la structure des niveaux des rayons X représentée schématiquement à la figure V.24.

[35]Parfois on emploie aussi des lettres majuscules $^2S, {}^2P, {}^2D, \ldots$.

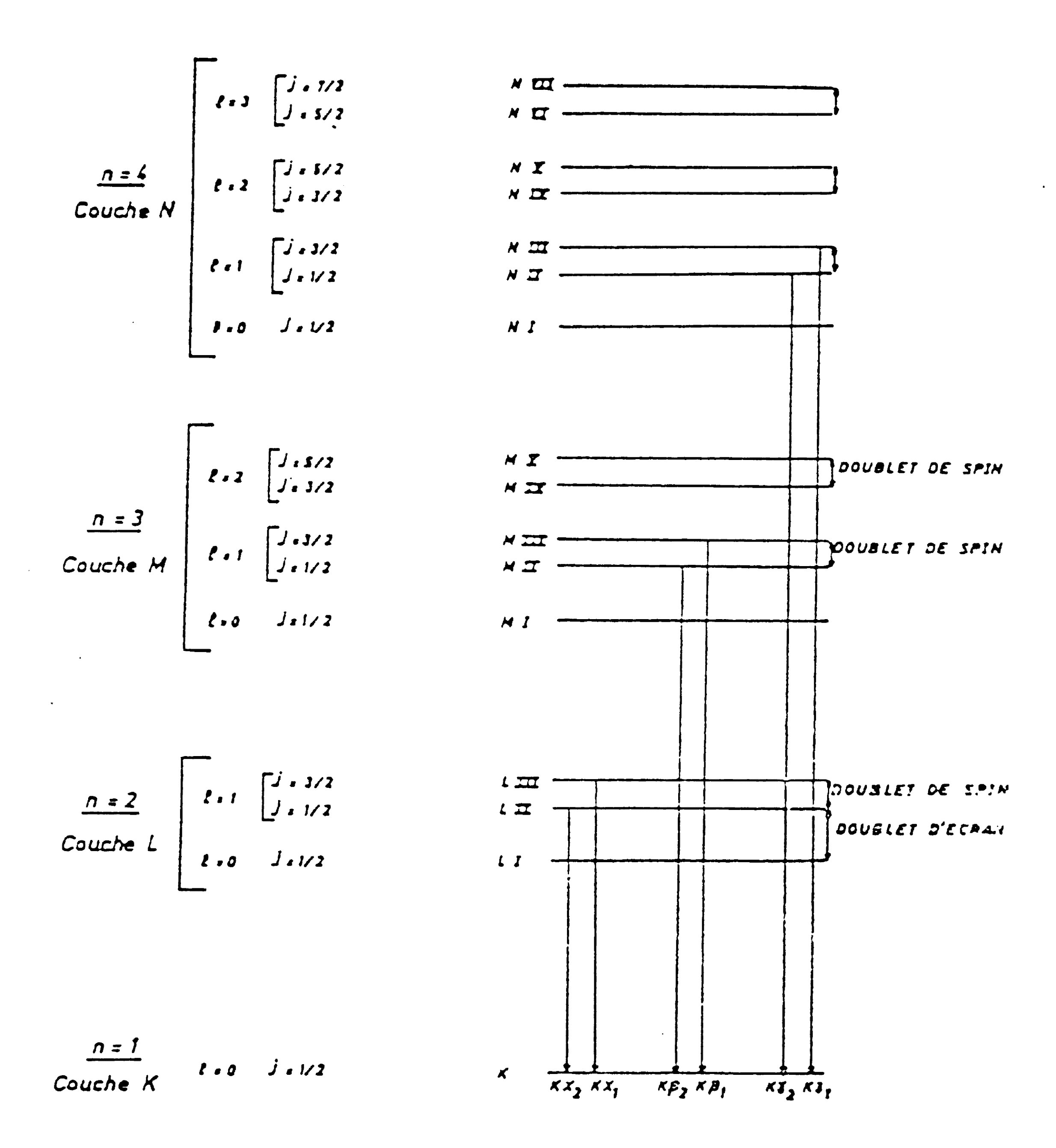


Figure V.24 : *Structure schématique des niveaux de rayons X.*

On vérifie aisément les transitions permises représentées par les flèches à la figure V.24. Nous montrerons dans le chapitre VI que ces transitions qui sont déterminées par les éléments de matrices $\langle n', \ell', j', m'_j \mid z \mid n, \ell, j, m_j \rangle$ et $\langle n', \ell', j', m'_j \mid x \pm iy \mid n, \ell, j, m_j \rangle$ qui ne diffèrent de zéro que si les conditions $\Delta \ell = \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$ et $\Delta m_j = 0, \pm 1$ sont satisfaites.

Exercice :
Montrez que la diagonalisation de la matrice de l'interaction spin-orbite

$$V_{s0} = \frac{\lambda}{\hbar^2}\vec{L}.\vec{S}$$

associée aux états

$$\mid n,\ell,m_\ell\rangle\otimes\mid \frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle \text{ et } \mid n,\ell,m_\ell+1\rangle\otimes\mid \frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$$

conduit directement aux corrections ΔE_{s0} et aux coefficients $C_{m_\ell\pm\frac{1}{2}}$ (V.93).
Suggestion :

1. Ecrire $L.S$ sous la forme

$$\hat{\vec{L}}.\hat{\vec{S}} = \frac{1}{2}(\widehat{L}_+\hat{S}_- + \widehat{L}_-\hat{S}_+) + \widehat{L}_z\hat{S}_z \tag{V.105}$$

2. Que devient alors la matrice d'interaction ?
3. Déterminez les vecteurs et valeurs propres de cette matrice.

On obtient les résultats suivants :
à la valeur propre

$$\varepsilon_+ = \frac{\hbar^2\ell}{2}\frac{\lambda_{n\ell}}{\hbar^2} \tag{V.106}$$

correspond l'état

$$\begin{aligned}\mid \Psi_+\rangle =\mid n,\ell,s\ ;\ j,m_j\rangle_{j=\ell+\frac{1}{2}} = &\\ \frac{1}{\sqrt{2\ell+1}}\Big\{(\ell+m_\ell+1)^{\frac{1}{2}}\mid n,\ell,m_\ell\rangle\otimes\mid \frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle &\\ + (\ell-m_\ell)^{\frac{1}{2}}\mid n,\ell,m_\ell+1\rangle\otimes\mid \frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle\Big\}&\end{aligned} \tag{V.107}$$

et à la valeur propre

$$\varepsilon_- = -\frac{\hbar^2}{2}(\ell+1)\frac{\lambda_{n\ell}}{\hbar^2} \tag{V.108}$$

est associé l'état

$$\begin{aligned}\mid \Psi_-\rangle =\mid n,\ell,s\ ;\ j,m_j\rangle_{j=\ell-\frac{1}{2}} = &\\ \frac{1}{\sqrt{2\ell+1}}\Big\{(\ell-m_\ell)^{\frac{1}{2}}\mid n,\ell,m_\ell\rangle\otimes\mid \frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle &\\ + (\ell+m_\ell+1)^{\frac{1}{2}}\mid n,\ell,m_\ell+1\rangle\otimes\mid \frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle\Big\}&\end{aligned} \tag{V.109}$$

V.4.2 Corrections relativistes

Rappelons que l'intervention de la vitesse de la lumière, dans la théorie actuelle, provient du fait que le magnétisme du spin est d'origine relativiste.
A ce propos, nous devons signaler que le calcul précédent ne s'applique en réalité qu'à l'écart du doublet et non à sa position exacte, parce que les *corrections relativistes du moment orbital* sont du même ordre de grandeur.
C'est ainsi que la théorie précédente conduirait à une structure fine tout à fait inexacte Pour l'hydrogène, la dégénérescence coulombienne étant précisément levée par ces corrections.
Exercice :
Montrez que la vitesse v de l'électron de l'atome d'hydrogène est de l'ordre de grandeur ($\langle \frac{v}{c} \rangle 1s \sim 7\ 10^{-3} \sim \alpha_0$) de $\alpha_0.c$ où α_0 est la constante de structure fine $\frac{1}{137}$ et c la vitesse de la lumière (utiliser le théorème du viriel pour $n = 0$).
L'énergie cinétique relativiste de l'électron peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} T &= E - m_0c^2 = (p^2c^2 + m_0^2c^4)^{\frac{1}{2}} - m_0c^2 + m_0c^2\left(1 + \frac{p^2}{m_0c^2}\right)^{\frac{1}{2}} - m_0c^2 \\ T &\sim \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3c^4} + 0(p^6) \end{aligned} \quad \text{(V.110)}$$

Si l'on tient compte de cette correction relativiste, l'Hamiltonien du système, en l'absence de l'interaction spin-orbite, devient :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{\hat{p}^4}{8m_0^3c^4} \quad \text{(V.111)}$$

où $\hat{H}_0$ est l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène.
En notant que $\hat{p}^2 = 2m_0(\hat{H}_0 + \frac{e^2}{r})$, montrez en traitant le deuxième terme de la relation (V.111) comme une perturbation, que la correction relativiste vaut :

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_r &= \frac{1}{m_0c^2}\left\{E_n^2 + 2E_n + \frac{e^2}{a_0n^2} + \frac{e^4}{a_0^2n^3}\frac{1}{(\ell + \frac{1}{2})}\right\} \\ &= \alpha_0^2E_n\left(-\frac{3}{4n^2} + \frac{1}{n(\ell + \frac{1}{2})}\right) \quad \text{(V.112)} \\ \text{où } E_n &= -\frac{1}{n^2}\frac{e^2}{2a_0} = -\frac{1}{n^2}\frac{\alpha_0^2m_0c^2}{2} \quad \text{(V.113)} \end{aligned}$$

En incluant la correction spin-orbite on obtient finalement

$$\Delta E_{n,\ell} = Z^2\alpha_0^2\left(-\frac{3}{4n^2} + \frac{1}{n(j + \frac{1}{2})}\right)E_n \qquad (j = \ell \pm \frac{1}{2}) \quad \text{(V.114)}$$

Par exemple, pour les niveaux $n = 2$ on est conduit aux corrections :

$$\Delta E_{^2P_{\frac{3}{2}}} = \frac{\alpha_0^2}{16}E_2$$
$$\Delta E_{^2P_{\frac{1}{2}}} = \frac{5\alpha_0^2}{16}E_2$$
$$\Delta E_{^2S_{\frac{3}{2}}} = \frac{5\alpha_0^2}{16}E_2$$

V.5 *Effet Zeeman des atomes alcalins*

V.5.1 Atome placé dans un champ magnétique quelconque

Lorsqu'un atome est soumis à un champ magnétique uniforme $\vec{B}_0$, la dégénérescence d'orientation est levée, mais le phénomène est plus complexe que dans la théorie de Schrödinger, par suite du couplage spin-orbite et de l'anomalie gyromagnétique du spin. On parle alors d'un "*effet Zeeman anomal*".
Pour étudier cet effet dans les alcalins, écrivons explicitement l'hamiltonien de l'électron optique plongé dans un tel champ[36] :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{Z \mid e \mid^2}{2m_0^2c^2}\frac{\vec{L}.\vec{S}}{r^3} + \frac{\mu_B}{\hbar}(g_\ell\hat{\vec{L}} + g_s\hat{\vec{S}}).\vec{B}_0 \tag{V.115}$$

Les deux premiers termes constituent l'hamiltonien du problème étudié au paragraphe précédent. Le dernier terme représente l'interaction des moments magnétiques orbital et de spin avec le champ extérieur $\vec{B}_0$ (dans le cas de l'électron nous savons que $g_\ell = 1$ et $g_s \sim 2$. Pour commodité, considérons que le champ magnétique est dirigé suivant $0z$. Celui-ci introduit alors une symétrie axiale et $\hat{J}^2$ ne commute plus avec $\hat{H}$, comme c'était le cas lors de l'étude de la correction spin-orbite. Cependant $\hat{J}_z$ commute toujours avec $\hat{H}$ [37] et le couplage a donc toujours lieu entre les états $|n, \ell, m_\ell\rangle \otimes \mid \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ et $|n, \ell, m_\ell\rangle \otimes \mid \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$. Il en résulte que nous pouvons utiliser les combinaisons linéaires (V.106, V.108) que nous allons plutôt écrire en fonction du nombre quantique m_j ; $\hbar m_j$ étant la valeur propre de $\hat{J}_z$.

[36]Ici nous avons négligé une faible contribution diamagnétique de la forme $\frac{|e|^2}{8m_0c^2}\left[\vec{B}_0 \wedge \vec{r}\right]^2$; comme nous le verrons au chapitre VI. Notons que cette contribution devient toutefois fondamentale dans la théorie du diamagnétisme (Ch. Kittel, Solid State Physics).

[37]L'opérateur $\widehat{L}_z + 2\hat{S}_z$ dans le dernier terme peut encore s'écrire $\hat{J}_z + \hat{S}_z$.

On a donc pour $m_j = m_\ell + m_s$:

$$| \, n, \ell, s \, ; \, j, m_j\rangle_{j=\ell+\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\ell+1}}\Bigg\{\Big(\ell + m_j + \frac{1}{2}\Big)^{\frac{1}{2}} \, | \, n, \ell, m_j - \frac{1}{2}\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \Big(\ell - m_j + \frac{1}{2}\Big)^{\frac{1}{2}} \, | \, n, \ell, m_j + \frac{1}{2}\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\Bigg\} \quad \text{(V.116)}$$

et

$$| \, n, \ell, s \, ; \, j, m_j\rangle_{j=\ell-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\ell+1}}\Bigg\{\Big(\ell - m_j + \frac{1}{2}\Big)^{\frac{1}{2}} \, | \, n, \ell, m_j - \frac{1}{2}\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \Big(\ell + m_j + \frac{1}{2}\Big)^{\frac{1}{2}} \, | \, n, \ell, m_j + \frac{1}{2}\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\Bigg\} \quad \text{(V.117)}$$

ou encore, dans la représentation des coordonnées :

$$\Psi_+ = \left(\frac{\ell + m_j - \frac{1}{2}}{2\ell+1}\right)^{\frac{1}{2}} R_{n\ell}(r) Y_{\ell, m_j - \frac{1}{2}}(\theta, \varphi)\xi_+ + \left(\frac{\ell - m_j + \frac{1}{2}}{2\ell+1}\right)^{\frac{1}{2}} R_{n\ell}(r) Y_{\ell, m_j + \frac{1}{2}}(\theta, \varphi)\xi_- \quad \text{(V.118)}$$

pour $j = \ell + \frac{1}{2}$
et

$$\Psi_- = -\left(\frac{\ell - m_j + \frac{1}{2}}{2\ell+1}\right)^{\frac{1}{2}} R_{n\ell}(r) Y_{\ell, m_j - \frac{1}{2}}(\theta, \varphi)\xi_+ + \left(\frac{\ell + m_j + \frac{1}{2}}{2\ell+1}\right)^{\frac{1}{2}} R_{n\ell}(r) Y_{\ell, m_j + \frac{1}{2}}(\theta, \varphi)\xi_- \quad \text{(V.119)}$$

pour $j = \ell - \frac{1}{2}$.
Cette base sera certainement utile dans le cas d'un champ magnétique faible car nous savons qu'elle diagonalise les deux premiers termes de l'hamiltonien $\hat{H}$ (V.115). Cependant, lorsque l'interaction spin-orbite et la contribution magnétique sont de même importance, nous pouvons toujours diagonaliser la matrice de perturbation :

$$\hat{H}' = \lambda\left(\frac{\hat{\vec{L}}.\hat{\vec{S}}}{\hbar^2}\right) + \tau\left(\frac{\widehat{L}_z + 2\hat{S}_z}{\hbar}\right) \quad \text{(V.120)}$$

avec

$$\lambda_{n,\ell} = \frac{\hbar^2 \mid e \mid^2}{2m_0^2c^2}\langle\frac{1}{r^3}\rangle_{n,\ell} \tag{V.121}$$

et

$$\tau = \mu_B B_0 \tag{V.122}$$

à l'aide d'une combinaison linéaire du type

$$\mid n,\ell,s\ ;\ j,m_j\rangle = c_+ \mid n,\ell,m_j - \frac{1}{2}\rangle\otimes \mid \frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle + c_- \mid n,\ell,m_j + \frac{1}{2}\rangle\otimes \mid \frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle \tag{V.123}$$

Cependant, cette fois, les coefficients c_+ et c_- dépendront non seulement de ℓ et m_j mais également des paramètres $\lambda_{n\ell}$ et τ caractérisant respectivement l'intensité de l'interaction spin-orbite et celle de la contribution Zeeman (c.-à-d. de l'intensité du champ magnétique B_0) .
En procédant comme dans le cas de l'interaction spin-orbite, nous obtenons dans le cas d'un champ B_0 quelconque la matrice d'interaction :

$$\begin{pmatrix} \frac{\lambda}{2}n\ell(m_j-\frac{1}{2})+\tau(m_j+\frac{1}{2}) & \frac{\lambda}{2}n\ell\left[(\ell+\frac{1}{2})^2-m_j^2\right]^{1/2} \\ \frac{\lambda}{2}n\ell\left[(\ell+\frac{1}{2})^2-m_j^2\right]^{1/2} & -\frac{\lambda}{2}n\ell(m_j+\frac{1}{2})+\tau(m_j-\frac{1}{2}) \end{pmatrix} \tag{V.124}$$

dont les valeurs propres sont données par la relation

$$E_\pm = -\frac{\lambda_{n\ell}}{4} + m_j\tau \pm \frac{1}{2}\left[\left(\ell+\frac{1}{2}\right)^2\lambda_{n,\ell}^2 + 2m_j\tau\lambda_{n\ell} + \tau^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{V.125}$$

Exercice :
Déterminez les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres données par la relation (V.125).
Examinons maintenant les cas limites des champs magnétiques faible et fort.

V.5.2 Atome placé dans un champ magnétique faible : effet Zeeman anomal

Dans la limite des champs faibles, c.-à-d. pour

$$\tau \ll \lambda_{n\ell} \tag{V.126}$$

nous pouvons négliger τ^2 dans la racine de l'expression (V.125) et développer celle-ci pour $\frac{\tau}{\lambda_{n\ell}} \ll 1$.

On obtient :

$$(E_+)_{B_0<} \simeq \lambda_{n\ell}\frac{\ell}{2} + \left(\frac{2\ell+2}{2\ell+1}\right) m_j \mu_B B_0 \tag{V.127}$$

et

$$(E_-)_{B_0<} \simeq -\frac{\lambda_{n\ell}}{2}(\ell+1) + \left(\frac{2\ell}{2\ell+1}\right) m_j \mu_B B_0 \tag{V.128}$$

Notons qu'on aurait pu obtenir le même résultat en calculant la valeur moyenne de la contribution magnétique $\frac{\tau}{\hbar}$ $(\widehat{L}_z + 2\hat{S}_z)$ à l'aide des combinaisons linéaires (V.116) qui diagonalisent l'interaction spin-orbite $\frac{\lambda}{\hbar^2}$ $(\hat{\vec{L}}.\hat{\vec{S}})$. En effet, si la condition (V.126) est réalisée, nous pouvons traiter le terme magnétique comme une perturbation et utiliser la méthode de perturbation, l'hamiltonien non perturbé étant cette fois $\hat{H}_0 + \frac{\lambda}{\hbar^2}$ $(\hat{\vec{L}}.\hat{\vec{S}})$.
Au premier ordre de perturbation, la contribution magnétique vaut alors :

$$\delta E_\pm = \langle n, \ell, j, m_j \mid \frac{\tau}{\hbar}(\widehat{L}_z + 2\hat{S}_z) \mid n, \ell, j, m_j\rangle_{j=\ell\pm\frac{1}{2}} \tag{V.129}$$

Lorsqu'on ajoute la correction spin-orbite cette expression, on retrouve bien les résultats (V.127).
Très souvent on écrit la correction magnétique sous la forme

$$(E_\pm)_{B_0<} = \left(1 \pm \frac{1}{2\ell+1}\right) m_j \mu_B B_0 \tag{V.130}$$

$$= g_j m_j \mu_B B_0 \tag{V.131}$$

où g_j porte le nom de facteur de Landé[38], dont l'expression générale est donnée par :

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \tag{V.132}$$

Cette expression conduit aux valeurs $1 \pm \frac{1}{2\ell+1}$ respectivement pour $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ et $s = \frac{1}{2}$.
L'introduction du facteur de Landé permet de considérer que les choses se passent comme si l'atome présentait un moment magnétique effectif $\vec{\mathcal{M}}_{eff.} = -g_j \mu_B \frac{\vec{J}}{\hbar}$ parallèle à $\vec{J}$, comme le montre la figure V.25.

[38] ou encore "Facteur de Landé effectif" "Facteur g_j de Landé".

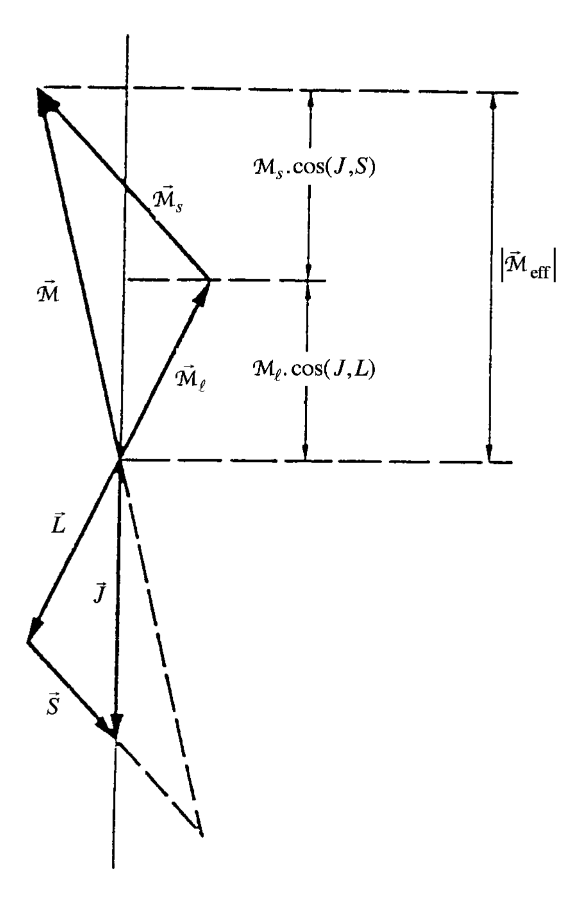


Figure V.25 : *Le moment magnétique effectif de l'atome est la projection de $\vec{\mathcal{M}}$ sur le vecteur $\vec{J}$.*

La figure V.25 montre que la projection de $\vec{\mathcal{M}}$ sur $\vec{J}$ est donnée par

$$\begin{aligned} | \vec{\mathcal{M}}_{eff.} | &= \frac{\vec{\mathcal{M}}.\vec{J}}{| \vec{J} |} = -\frac{\mu_B}{\hbar}\frac{(\vec{L}+2\vec{S}).\vec{J}}{| \vec{J} |} \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar}\left(\frac{L^2+2S^2+3\vec{S}.\vec{L}}{| \vec{J} |}\right) \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar} | \vec{J} | \left(1+\frac{J^2+S^2-L^2}{2J^2}\right) \end{aligned} \tag{V.133}$$

d'où

$$\langle | \vec{\mathcal{M}}_{eff.} |\rangle = -g_j\sqrt{j(j+1)}.\mu_B \tag{V.134}$$

où g_j est donné par l'expression (V.132).

Remarquons que pour $s = 0$ on obtient bien la valeur clasique $g_j \equiv g_\ell = 1$ et pour $\ell = 0$, la valeur $g_j \equiv g_s = 2$.

Il en résulte l'image physique suivante :

Dans un champ magnétique faible, les moments angulaires $\vec{L}$ et $\vec{S}$ couplent pour former le moment angulaire $\vec{J}$. Celui-ci est soumis à un mouvement de précession autour de la direction du champ magnétique, comme indiqué à la figure V.26.

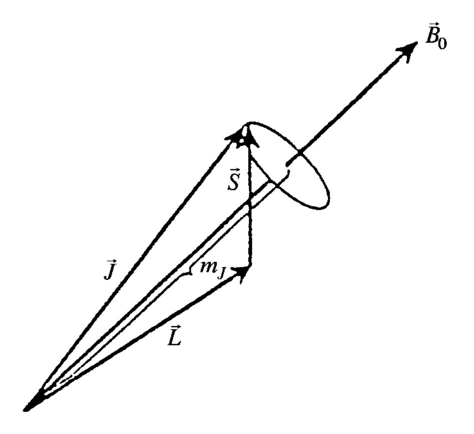


Figure V.26 : *Atome hydrogénoïde dans un champ magnétique faible.* $\vec{L}$ *et* $\vec{S}$ *couplent pour former* $\vec{J}$. *Seulement la composante de* $\vec{J}$ *dans la direction de* $\vec{B}_0$ *contribue à la séparation des niveaux d'énergie.*

Lorsque le champ magnétique est dirigé suivant $0z$, le moment magnétique vaut donc

$$\mathcal{M}_z = -g_i \mu_B m_j \tag{V.135}$$

et l'énergie magnétique

$$(E_{m_j})_{B_0<} = g_j m_j \mu_B B_0 \tag{V.136}$$

Ainsi tout se passe comme dans l'effet *Zeeman normal* sauf que $g_j \neq g_\ell$ et dépend maintenant de ℓ, s et j. C'est pour cette raison que l'éclatement des niveaux de l'atome alcalin placé dans un champ magnétique faible, porte le nom d'effet "*Zeeman anormal*".
Quelques valeurs importantes pour les états s et p sont :

Etat	ℓ	j	g_j
p	1	$\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$
p	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$
s	0	$\frac{1}{2}$	2

La figure V.27 montre la séparation des niveaux et les transitions dipolaires permises pour les états s et p.

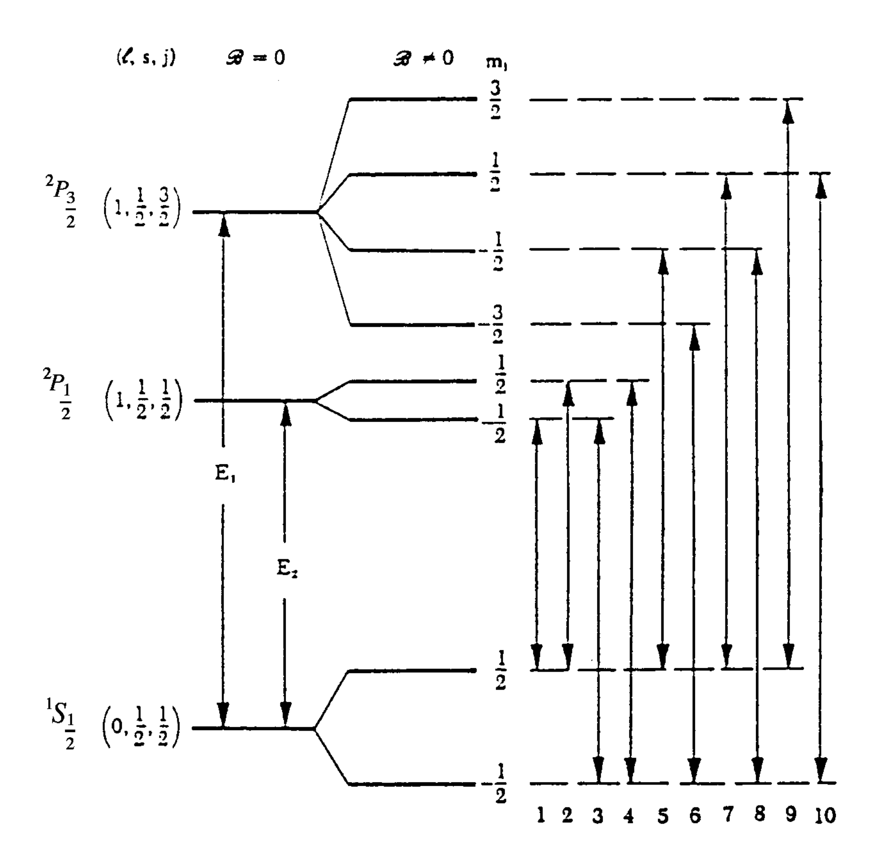


Figure V.27 : *Effet Zeeman anomal : Niveaux s et p d'un atome alcalin en présence d'un champ magnétique faible.*

Montrons maintenant que dans un champ magnétique suffisamment fort l'effet Zeeman anomal devient à nouveau un effet *Zeeman normal.* Ce phénomène porte le nom de Effet de *Paschen-Back.*

V.5.3 Atome placé dans un champ magnétique fort : Effet Paschen-Back

Lorsque le champ magnétique est suffisamment fort pour que la condition

$$\lambda_{n\ell} \ll \tau = \mu_B B_0 \tag{V.137}$$

soit satisfaite, nous pouvons au contraire développer l'expression (V.125) pour $\frac{\lambda_{n\ell}}{\tau} << 1$ et négliger le terme $\frac{\lambda_{n\ell}}{4}$ devant $m_j\tau$.

Il vient alors

$$(E_\pm)_{B_0>} \simeq \tau\left(m_j \pm \frac{1}{2}\right) = \left(m_j \pm \frac{1}{2}\right)\mu_B B_0 \tag{V.138}$$

$$= (m_\ell + 2m_s)\mu_B B_0 \tag{V.139}$$

Nous remarquons que lorsque le champ magnétique est suffisamment élevé ($\mu_B B_0 \gg$ par rapport à l'éclatement spin-orbite du doublet), la correction spin-orbite, à l'énergie du niveau considéré, est négligeable par rapport à l'énergie magnétique et le problème devient à nouveau fort simple car le couplage spin-orbite est pratiquement rompu, c'est-à-dire le moment angulaire de spin et le moment angulaire orbital se découplent et chacun indépendamment est soumis à un mouvement de précession autour de la direction du champ magnétique B_0 (cf. fig. V.28).

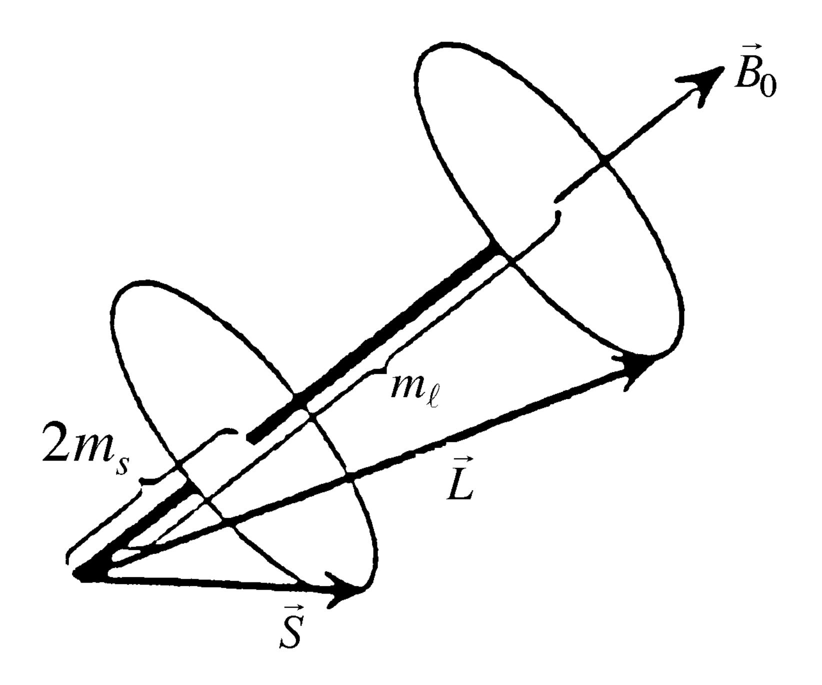


Figure V.28 : *Un atome dans un champ magnétique fort. $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont découplés ("Effet Paschen-Back").*

Dans ce cas, $\vec{L}$ et $\vec{S}$ interagissent plus fortement avec $\vec{B}_0$ qu'entre eux ; les nombres quantiques ℓ, s, m_ℓ et m_s redeviennent des bons nombres quantiques et la projection du moment magnétique sur la direction de $\vec{B}_0$ devient proportionnelle à une constante $(m_\ell + 2m_s)$ indépendante de ℓ, s et j comme l'était le facteur g_j. On trouve ainsi en apparence l'effet Zeeman normal, le spin ne jouant plus aucun rôle car seulement trois raies correspondant à $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta m_\ell = 0, \pm 1$ et $\Delta m_s = 0$ sont observées. Dans ce cas limite, on peut alors utiliser immédiatement les fonctions propres de Schrödinger $R_{n\ell}(r)Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$ qui diagonalisent simultanément $\hat{H}_0, \widehat{L}^2$ et $\widehat{L}_z$, pour construire celle du problème actuel

$\Phi_\pm = R_{n\ell}(r).Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi) \otimes \xi_\pm$.
Ceci nous conduit directement à l'éclatement $(E_\pm)_{B_0>}$ des niveaux d'énergie en prenant la valeur moyenne de la contribution magnétique du Hamiltonien $\hat{H}$ (V.115).
La figure V.29 illustre graphiquement la séparation des niveaux d'un état $2p$ en fonction de l'intensité du champ magnétique.

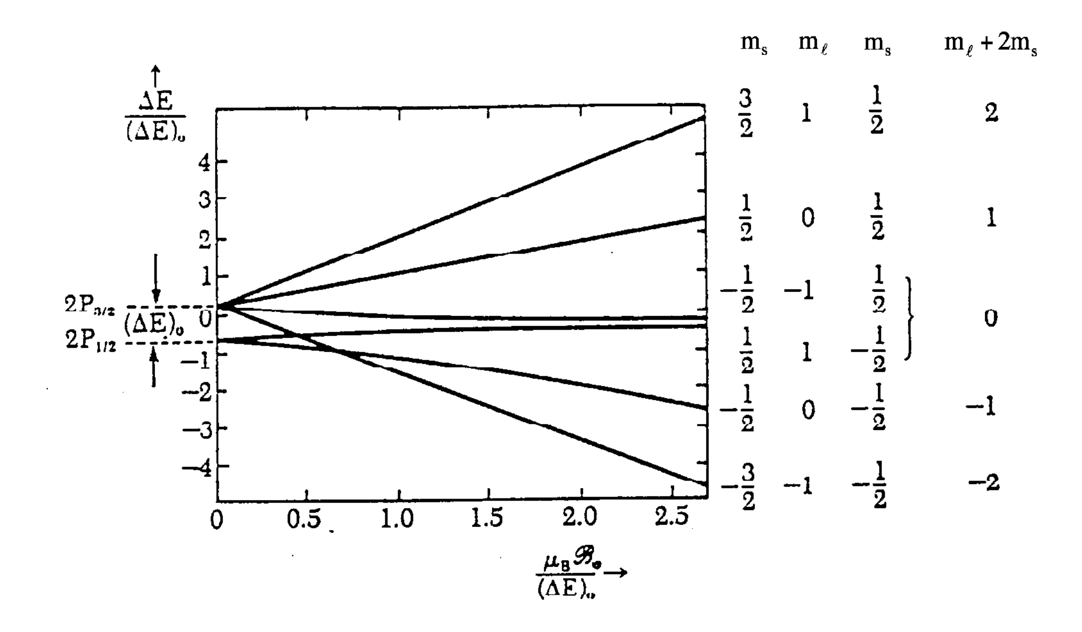


Figure V.29 : *Séparation des niveaux* $2p$ *sous l'effet d'un champ magnétique. Remarquons que la séparation d'énergie* $(\Delta E)_0$ *(pour* $B_0 = 0$*) du doublet* ${}^2P_{1/2}(j = \frac{1}{2})$, ${}^2P_{3/2}(j = \frac{3}{2})$ *est essentiellement due à l'interaction spin-orbite.* L'effet Zeeman anomal *a lieu à faible champ mangétique (en-dessous des champs* B_0 *pour lesquels il y a croisement des niveaux). L'effet Paschen-Back a lieu à des champs* B_0 *élevés et produit 5 raies :* $(2j_1 + 1) + (2j_2 + 1)$ *également dissociées.*

Il est assez piquant de noter que c'est en réalité l'effet Paschen-Back d'un doublet très serré que Zeeman avait observé dans sa mémorable expérience, se plaçant ainsi, par un génial pressentiment, dans les conditions où le spin étant pratiquement découplé, la théorie de Lorentz se trouvait vérifiée.

V.6 *La structure hyperfine et le déplacement de Lamb*

Jusqu'à présent, nous avons négligé deux autres corrections qui sont néanmoins très petites par rapport à l'effet spin-orbite et la correction relativiste. La première s'appelle *déplacement Lamb* (Lamb shift) et a été découverte par ce dernier et Retherford vers 1947. Ce effet ne peut s'expliquer que dans le cadre d'une théorie relativiste[39] et est essentiellement dû à un "mouvement tremblant" (*Zitterbewegung*) qui donne lieu à une augmentation sensible de l'énergie de l'état fondamental, comme le montre la figure V.30.

[39]Voir paragraphe V.9.1.

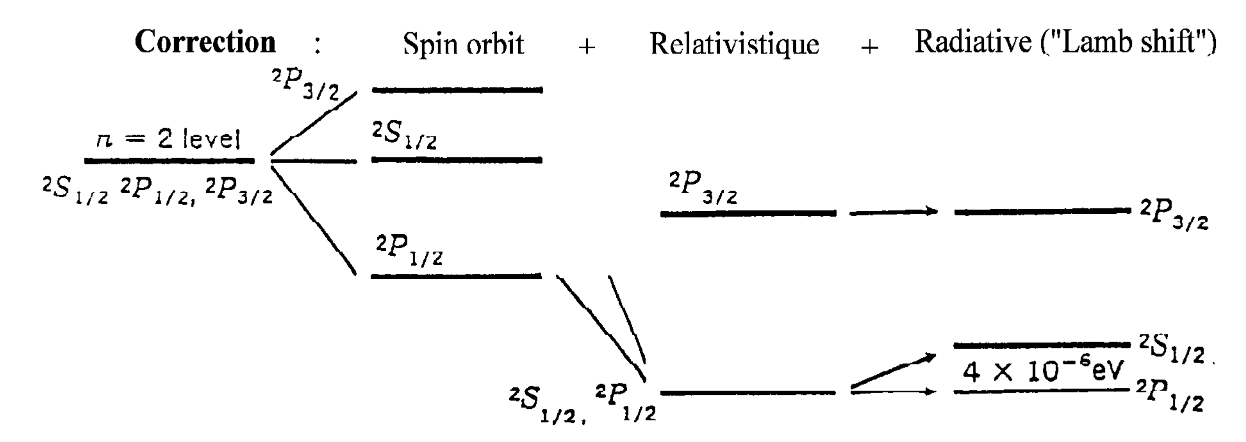


Figure V.30 : *Niveau $n = 2$ d'un atome d'hydrogène réaliste.*

Enfin, il y a la correction due à l'interaction entre le spin du noyau $\vec{I}$ et celui de l'électron $\vec{S}$, qui donne lieu à l'interaction hyperfine. Il y correspond un éclatement des niveaux d'énergie

$$\Delta E_{hyp.} = A\vec{I}.\vec{S} \tag{V.140}$$

où A porte le nom de constante hyperfine. Quoique le moment angulaire de spin du noyau soit très souvent plus grand que le moment angulaire orbital de l'électron, nous savons que le magnéton du noyau est environ 2000 fois plus petit que celui de Bohr et de ce fait, l'*interaction hyperfine* est approximativement 10^{+3} fois plus petite que l'interaction spin-orbite, d'où le nom d'*interaction hyperfine*. Si le spin nucléaire est inclus, nous pouvons le décrire par le vecteur d'état $\mid I, m_I\rangle$ de sorte que le vecteur d'état de l'atome hydrogénoïde devient maintenant

$$\mid \Psi_{(t)}\rangle = \mid R_{n,\ell}\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\rangle \otimes \mid \ell, m_\ell\rangle \otimes \mid s, m_s\rangle \otimes \mid I, m_I\rangle \tag{V.141}$$

Cependant, lorsqu'on inclut la contribution $A\vec{I}.\vec{S}$ dans l'hamiltonien, $\vec{I}$ et $\vec{S}$ ne commutent plus avec l'hamiltonien et l'on est amené à définir un moment angulaire total

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I} \tag{V.142}$$

si l'on se réfère au modèle vectoriel. Nous savons que dans ce cas, $\hat{F}^2$ et $\hat{F}_z$ sont des intégrales premières du mouvement et F et m_F sont des bons nombres quantiques, m_F pouvant prendre les valeurs $j + F, \ldots\ j - F$.
Le vecteur d'état s'écrit alors

$$\mid \Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \mid n, F, m_F\rangle \tag{V.143}$$

où $\mid n, F, m_F\rangle$ est une combinaison linéaire des états $\mid n, \ell, m_\ell\rangle$, $\mid s, m_s\rangle$ et $\mid I, m_I\rangle$.
Notons que l'interaction hyperfine est d'une importance capitale en résonance magnétique électronique et moléculaire[40].

[40]Voir cours "Electron, atome, molécule".

V.7 *Etats quantiques de le molécule diatomique*

V.7.1 Introduction

L'étude des molécules est un des domaines d'intérêt pour le physico-chimiste. On peut alors se poser la question : Quelles expériences peut-il réaliser afin de tirer des renseignements sur ces particules qui sont parfois très complexes ? Nous savons en effet que ces molécules sont composées d'un certain nombre d'électrons et de noyaux et nous réalisons de suite que, si l'on pouvait disposer d'une force extérieure qui permettrait de changer l'état de ces électrons et noyaux, on devrait en principe donner des informations utiles sur les forces qui les lient pour former la molécule. A l'heure actuelle, il existe en effet un grand nombre d'observations que le chimiste théoricien s'efforce d'expliquer à l'aide des notions de mécanique quantique et de mécanique statistique. Nous limiterons notre étude à deux types d'observation qui constituent la majeure partie des données expérimentales :

1. la mesure des spectres optiques qui reflètent l'action de la lumière sur les molécules ;
2. les mesures des chaleurs spécifiques.

Nous savons que ces expériences fournissent des caractéristiques macroscopiques et, pour savoir ce qui se cache derrière ces informations macroscopiques, la *mécanique statistique* nous révèle que telle caractéristique résulte de telle action bien déterminée dans le monde microscopique qui, lui, est relativement bien décrit par la *mécanique quantique*.
Concernant le premier type d'expériences, la spectroscopie micro-onde fournira des informations sur les rotations des molécules alors que la spectroscopie infra-rouge donnera des précisions sur leur mouvement de vibration et le deuxième type d'expériences permettra de vérifier ces informations.

V.7.2 Traitement quantique de la molécule diatomique

La description quantique d'une molécule diatomique est en fait très complexe. On se trouve devant un ensemble de particules, les noyaux et les électrons, interagissant les unes avec les autres. Une résolution exacte de l'équation de Schrödinger d'un tel problème est en général impossible. Une simplification importante apparaît fort heureusement, étant donné que la masse des électrons est petite devant celle des noyaux. Il s'ensuit que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux. Ceci conduit alors à “l'approximation de Born-Oppenheimer”, qui consiste à étudier en première approximation séparément le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation est certainement justifiée, car pendant que les électrons orbitent un grand nombre de fois autour des noyaux, ceux-ci subissent seulement un petit nombre de vibrations et encore moins de rotations autour du centre de masse de la molécule. Ainsi, dans le cas d'une molécule d'hydrogène, l'énergie électronique dans l'état fondamental est de l'ordre de

$$|E_e| = \frac{e^2}{a_0} \tag{V.144}$$

(a_0 est le rayon de Bohr), car il y a deux électrons présents.

Par contre, si les deux noyaux sont déplacés de $\frac{a_0}{2}$ de leur position d'équilibre, il s'ensuit une énergie de vibration

$$|E_v| = M\ \omega^2\ a_0^2 \tag{V.145}$$

où M est la masse d'un des noyaux et ω est la fréquence angulaire de vibration. Un tel déplacement écarte les électrons de a_0 d'où

$$M\ \omega^2\ a_0^2 = \frac{e^2}{a_0}$$

Cette relaxation fixe la fréquence de vibration

$$\omega = \frac{e}{\sqrt{M\ a_0^3}} \tag{V.146}$$

En remplaçant a_0 par

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m\ e^2}$$

on a :

$$\omega = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \frac{m\ e^4}{\hbar^3} \tag{V.147}$$

Si l'on associe à l'énergie de vibration le quantum $\hbar\omega$, le rapport entre l'énergie des noyaux et celle des électrons devient :

$$\left|\frac{E_v}{E_e}\right| = \frac{\hbar\omega}{\frac{m\ e^4}{\hbar^2}} \sim 10^{-2} \tag{V.148}$$

tandis que l'énergie de rotation est encore 100 fois plus petite que E_v.

Approximation de Born-Oppenheimer

Afin de simplifier l'écriture, montrons en quoi consiste l'approximation de Born-Oppenheimer dans le cas de la molécule H_2^+ (cf. figure V.31). Dans ce cas, le Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \frac{p_e^2}{2m} - \frac{Z_A e^2}{r_A} - \frac{Z_B e^2}{r_B} \tag{V.149}$$

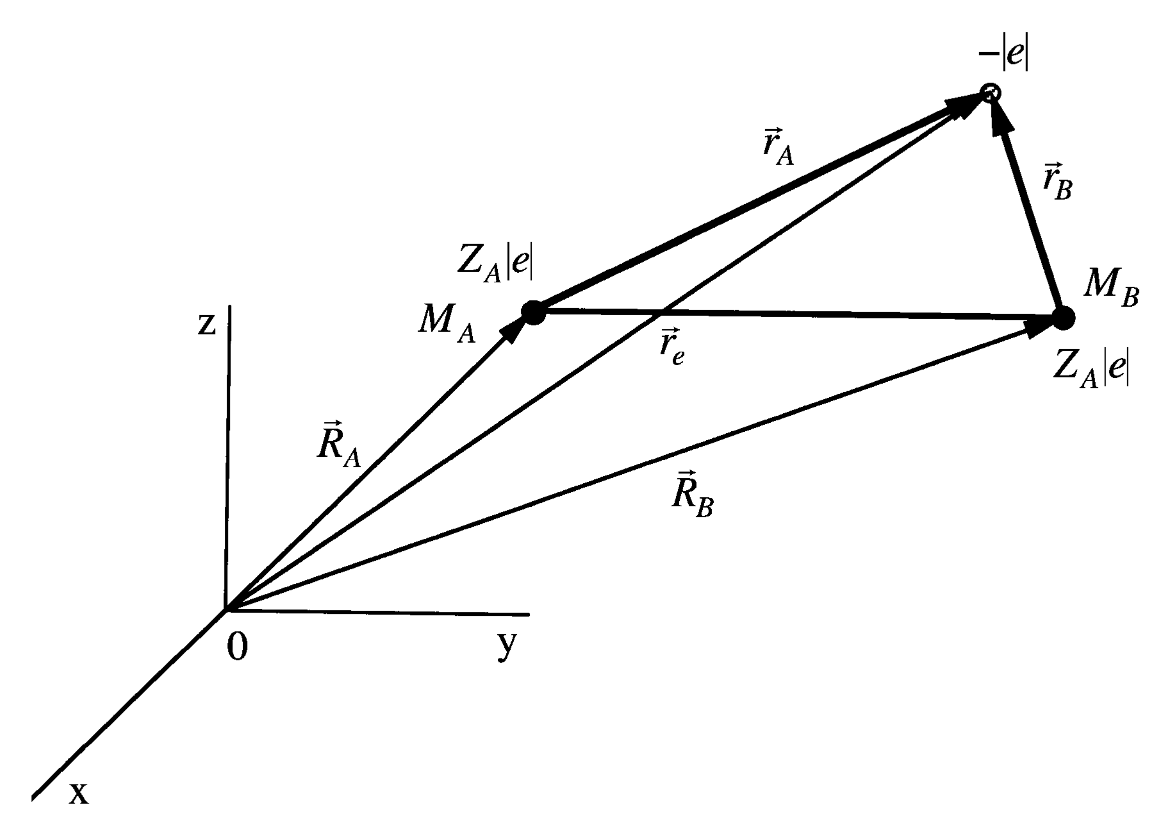


Figure V.31 : *Molécule* H_2^+

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde du système s'écrit sous la forme d'un produit du type :

$$\Psi_{e,N}(\vec{r}_e, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = \varphi_e(\vec{r}_e, \vec{R}_A, \vec{R}_B)\Phi_N(\vec{R}_A, \vec{R}_B) \tag{V.150}$$

où φ_e est la fonction d'onde de l'électron et Φ_N, la fonction d'onde des noyaux.
On peut alors montrer en invoquant le "théorème adiabatique"[41] que l'équation de Schrödinger :

$$H\ \Psi_{e,N}(\vec{r}_e, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = E_{e,N}\Psi_{e,N}(\vec{r}_e, \vec{R}_A, \vec{R}_B) \tag{V.151}$$

peut être remplacée par la résolution des deux équations :

$$\left\{\frac{p_e^2}{2m} - \frac{Z_A e^2}{r_A} - \frac{Z_B e^2}{r_B}\right\} \varphi_e(\vec{r}_e, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = U_e(\vec{R}_A, \vec{R}_B)\varphi_e(\vec{r}_e, \vec{R}_A, \vec{R}_B) \tag{V.152}$$

et

$$\left\{\frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + \frac{Z_A - Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + U_e(\vec{R}_A, \vec{R}_B)\right\} \phi_N(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = E_{e,N}\phi_N(\vec{R}_A, \vec{R}_B) \tag{V.153}$$

[41]Ce théorème a d'abord été prouvé par Born et Oppenheimer en 1927. Une démonstration rigoureuse peut être trouvée dans A. Messiah, "Mécanique quantique", éd. John Wiley, 1962, vol. II, pp. 781-792.

Notons que dans le cadre de cette approximation, on commence d'abord par déterminer le mouvement des électrons (V.152) pour une valeur fixe de la distance $|\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ entre les deux noyaux. On obtient ainsi une série d'états stationnaires pour le système électronique d'énergies

$$U_1(\vec{R}_A - \vec{R}_B)\ ;\ U_2(\vec{R}_A - \vec{R}_B)\ldots U_e(\vec{R}_A - \vec{R}_B)$$

Supposons maintenant que le système électronique se trouve dans son état fondamental d'énergie $U_1(\vec{R}_A - \vec{R}_B)$. Lorsque $\vec{R}_A - \vec{R}_B$ varie à cause du mouvement des noyaux, le système électronique reste toujours pour chacune des valeurs de $\vec{R}_A - \vec{R}_B$ dans son état fondamental. Nous disons alors que sa fonction d'onde $\varphi_e(\vec{r}_e, \vec{R}_A, \vec{R}_B)$ s'adapte instantanément à tout changement de $\vec{R}_A - \vec{R}_B$, ou encore que les électrons, grâce à leur plus grande mobilité, suivent "adiabatiquement" le mouvement des noyaux.
Dans une seconde étape, on étudie alors le mouvement des noyaux (V.153). Ici, l'énergie électronique $U_e(\vec{R}_A - \vec{R}_B)$ joue le rôle d'une énergie potentielle d'interaction entre ces deux noyaux, énergie qui dépend de leur distance mutuelle $\vec{R}_A - \vec{R}_B$ et qui vient s'ajouter à leur répulsion électrostatique.
C'est au mouvement des noyaux que nous nous intéresserons plus particulièrement afin de décrire les propriétés optiques et la chaleur spécifique d'une molécule diatomique.

V.7.3 Mouvement des noyaux

Il s'agit de trouver la solution au problème du mouvement de deux particules de masses M_A et M_B interagissant par l'intermédiaire d'un potentiel[42]

$$V(\vec{R}_A - \vec{R}_B) = U_e(\vec{R}_A, \vec{R}_B) + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$$

c.-à-d. de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\left\{\frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + V(\vec{R}_A - \vec{R}_B)\right\}\Phi_N(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = E_{e,N}\Phi_n(\vec{R}_A, \vec{R}_B) \qquad \text{(V.154)}$$

La première étape pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger (V.154) est d'introduire le centre de masse du système (voir V.2.1), c.-à-d. :

$$\text{la masse totale : } M = M_A + M_B \qquad \text{(V.155)}$$

$$\text{la masse réduite : } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \qquad \text{(V.156)}$$

$$\text{l'impulsion totale : } \vec{P} = \vec{P}_A + \vec{P}_B \qquad \text{(V.157)}$$

$$\text{la position du centre de masse : } \vec{R} = \frac{1}{M}(M_A\vec{R}_A + M_B\vec{R}_B) \qquad \text{(V.158)}$$

[42]Notons que V dépend de l'état d'excitation $U_e(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$ de l'électron.

ainsi que les variables relatives :

$$\vec{r} = \vec{R}_A - \vec{R}_B \tag{V.159}$$

$$\vec{p} = \mu \left(\frac{\vec{P}_A}{M_A} - \frac{\vec{P}_B}{M_B} \right) \tag{V.160}$$

Contrairement au cas classique, nous savons que dans un traitement quantique, nous devons maintenant attacher aux grandeurs $\vec{P}, \vec{R}, \vec{p}, \vec{r}$ des opérateurs qui, dans la représentation des coordonnées, s'écrivent symboliquement :

$$\widehat{\vec{P}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \begin{cases} \widehat{P}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X} \\ \widehat{P}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Y} \\ \widehat{P}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Z} \end{cases} \tag{V.161}$$

ainsi que :

$$\begin{aligned} \widehat{\vec{R}} &= \vec{R} \\ \widehat{\vec{r}} &= \vec{r} \\ \widehat{\vec{p}} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \end{aligned} \tag{V.162}$$

Il est alors facile de montrer, en tenant compte de :

$$\begin{aligned} [\widehat{\vec{P}_A}, \widehat{\vec{R}_A}] &= \frac{\hbar}{i} \\ [\widehat{\vec{P}_B}, \widehat{\vec{R}_B}] &= \frac{\hbar}{i} \\ [\widehat{\vec{R}_A}, \widehat{\vec{R}_B}] = [\widehat{\vec{P}_A}, \widehat{\vec{P}_B}] = [\widehat{\vec{R}_A}, \widehat{\vec{P}_B}] &= [\widehat{\vec{R}_B}, \widehat{\vec{P}_A}] = 0 \end{aligned} \tag{V.163}$$

que l'on a pour les nouveaux opérateurs

$$[\widehat{\vec{P}}, \widehat{\vec{R}}] = \frac{\hbar}{i} \tag{V.164}$$

$$[\widehat{\vec{p}}, \widehat{\vec{r}}] = \frac{\hbar}{i} \tag{V.165}$$

Si les relations (V.164-V.165) sont vérifiées, on dit encore que la transformation opérée est *canonique* ou que la variable $\vec{P}$ est canoniquement conjuguée à la variable $\vec{R}$ et la variable $\vec{p}$ est canoniquement conjuguée à la variable $\vec{r}$, tandis que le Hamiltonien

$$\widehat{H} = \frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + V(\vec{R}_A - \vec{R}_B) \qquad \text{(V.166)}$$

est séparable en une somme de deux termes

$$H = H_R + H_r \qquad \text{(V.167)}$$

avec

$$H_R = \frac{P^2}{2M} \qquad \text{(V.168)}$$

et

$$H_r = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \qquad \text{(V.169)}$$

où H_R correspond au mouvement de translation du centre de masse et H_r au mouvement relatif par rapport au centre de masse, ces deux mouvements étant complètement séparables car

$$[H_r, H_R] = 0$$

Il s'ensuit que l'état du système s'écrit sous la forme d'un produit

$$\Phi_N(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{2}{\sqrt{V}} e^{i/\hbar\ \vec{P}.\vec{R}} \Phi_i(r) \qquad \text{(V.170)}$$

avec

$$E_{e,N} = E_{\text{translat.}} + E_i$$

où la solution de l'équation de Schrödinger correspondant au mouvement de translation a été écrite sous la forme d'une onde plane normée dans une boîte de volume V.
Afin d'obtenir la solution $\Phi_i(\vec{r})$ décrivant le mouvement relatif ou encore appelé "mouvement interne", il est utile d'exploiter la symétrie du problème autour du centre de masse. De nouveau, nous nous voyons devant un problème à symétrie sphérique tout comme pour le cas de l'atome d'hydrogène, il est normal d'écrire l'opérateur $\hat{p}^2$ en coordonnées sphériques

$$\hat{p}^2 = \left(\frac{\hbar}{i}\right) \nabla^2 = \hbar^2 \left\{ \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \right\} \qquad \text{(V.171)}$$

ou encore

$$\widehat{p}^2 = \widehat{p}_r^2 + \frac{\widehat{L}^2}{r^2}$$

avec

$$\hat{p}_r^2 = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) \tag{V.172}$$

et

$$\widehat{L}^2 = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{V.173}$$

L'opérateur défini par l'équation (V.173) n'est rien d'autre que le carré du moment cinétique

$$\widehat{\vec{L}} = \vec{r} \wedge \vec{p} \tag{V.174}$$

de la molécule par rapport à son centre de masse (cf. fig. 32) mais écrit en coordonnées sphériques.

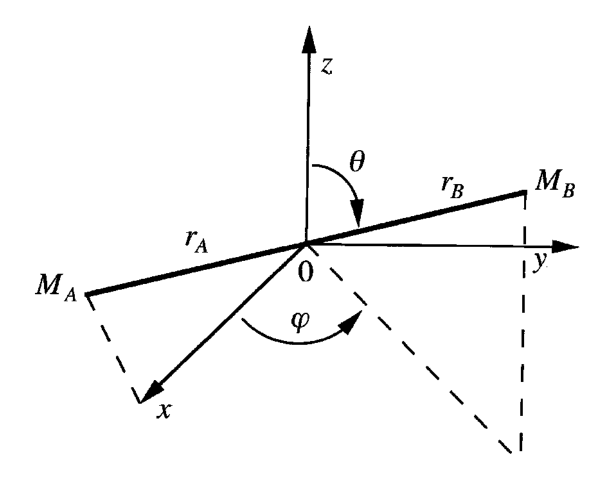


Figure V.32 :*Mouvement de rotation de la molécule par rapport à son centre de masse.*

En effet, le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe passant par son centre de gravité est

$$I = \sum_i M_i r_i^2 = M_A r_A^2 + M_B r_B^2 \tag{V.175}$$

Or, par définition du centre de masse :

$$M_A r_A = M_B r_B$$

Posons

$$r = r_A + r_B$$

d'où

$$r_A = \frac{M_B}{M_A + M_B}.r \tag{V.176}$$
$$r_B = \frac{M_A}{M_A + M_B}.r$$

et en vertu de l'équation (V.175)

$$I = \mu r^2 \tag{V.177}$$

V.7.4 Modèle du rotateur rigide

Le mouvement relatif de la molécule est alors décrit par l'équation de Schrödinger

$$H_r \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r})$$

plus explicitement :

$$\left[\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)\right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \tag{V.178}$$

Du point de vue mathématique, le problème est de nouveau séparable si le rotateur est rigide, c.-à-d. si

$$r = r_0 = \text{constante}$$

où r_0 est la distance d'équilibre qui correspond au minimum du potentiel $V(r)$. En effet, dans ce cas, le Hamiltonien se décompose en deux parties car la dépendance de r dans l'énergie du rotateur disparaît et

$$H = \frac{L^2}{2\mu r^2}$$

devient

$$H_{\text{rotat.}} = \frac{L^2}{2\mu r_0^2} = \frac{I^2 \omega_R^2}{2I}$$

car

$$|L| = |\vec{r} \wedge \vec{p}| = I\ \omega_R$$

La fonction d'onde, solution de (V.174), s'écrit alors comme un produit d'une fonction de r et d'une harmonique sphérique $Y_m^\ell(\theta, \varphi)$

$$\phi_i(\vec{r}) = \varphi_v(r).Y_\ell^m(\theta, \varphi) \tag{V.179}$$

En effet, nous avions vu en guise d'exercice que les $Y_m^\ell(\theta, \varphi)$ étaient fonctions propres de l'opérateur $\widehat{L}^2$:

$$\widehat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_\ell^m(\theta, \varphi) \tag{V.180}$$

et qu'en particulier :

$$\widehat{L}_z Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \hbar \; m \; Y_\ell^m(\theta, \varphi) \tag{V.181}$$

car

$$[\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] = 0$$

On peut voir que, pour un ℓ donné, m varie de $-\ell, \ldots, +\ell$ et prend donc $2\ell + 1$ valeurs. On pourrait également voir que l'opérateur de parité $\widehat{P}_I$ admet les mêmes fonctions propres :

$$\widehat{P}_I Y_\ell^m(\theta, \varphi) = (-1)^\ell Y_\ell^m(\theta, \varphi) \tag{V.182}$$

et

$$[\widehat{H}, \widehat{L}^2] = [\widehat{H}, \widehat{L}_z] = [\widehat{H}, \widehat{P}_I] = 0$$

Ainsi

$$\widehat{H} \; Y_\ell^m(\theta, \varphi) = E_\ell Y_\ell^m(\theta, \varphi) \tag{V.183}$$

avec

$$E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1) = B \; \ell(\ell+1)$$

Chaque niveau E_ℓ étant $2\ell + 1$ fois dégénéré
Exemple :

$$E_1(\ell = 1) \longrightarrow \begin{cases} m = -1 \\ m = 0 \\ m = 1 \end{cases}$$

Les niveaux de rotation ne sont donc pas équidistants, comme le montre la figure V.33 :

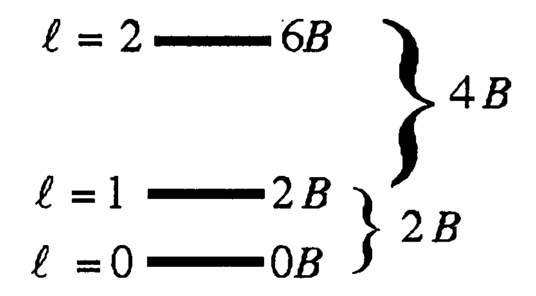


Figure V.33 : *Ecart entre niveaux de rotation.*

L'écart entre deux niveaux consécutifs augmente avec ℓ

$$E_\ell - E_\ell = B[\ell(\ell+1) - \ell(\ell-1)] = 2B\ell \tag{V.184}$$

L'expérimentateur mesure en général l'intensité de lumière absorbée par la matière. Ceci peut lui donner des informations sur le moment d'inertie ou la distance d'équilibre r_0 de la molécule.
Le coefficient d'absorption α est évidemment proportionnel à la probabilité pour que le système exposé au rayonnement pendant une seconde absorbe un photon d'énergie

$$\hbar\nu_{\ell\ell'} = E_{\ell'} - E_\ell$$

qui a la même énergie (loi de Planck) que l'écart entre deux états de rotation dans ce cas. Nous montrerons au chapitre VI que le coefficient d'absorption α est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{\hbar\Omega.W_{if}}{I_0} \tag{V.185}$$

où $\hbar\Omega$ est l'énergie du photon; W_{if} : la probabilité de transition entre un état initial (i) et un état final (f); $\hbar\Omega.W_{if}$: le flux absorbé et I_0 : le flux incident.
On peut alors montrer que dans l'approximation dipolaire électrique le coefficient d'absorption devient :

$$\alpha = C\sum_i \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{Z_r}|\langle\Psi_i|e\vec{r}|\Psi_f\rangle|^2\delta[E_f - E_i - \hbar\Omega] \tag{V.186}$$

où g_i est le facteur de dégénérescence relatif à l'état initial $|\Psi_i\rangle$ et $\frac{e^{-\varepsilon_i/k_0T}}{Z_r}$ représente l'effet de la population de cet état dans le cadre de la statistique de Maxwell-Boltzmann, Z_r étant la fonction de partition associée au mouvement de rotation de la molécule. Par ailleurs, l'élément de matrice $\langle\Psi_i|e\vec{r}|\Psi_f\rangle$ fixe les règles de sélection (transition permise ou interdite). Finalement la fonction delta de Dirac $\delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f - \hbar\Omega)$ assure la conservation de l'énergie lors de la transition optique.

La figure V.34 montre un spectre de rotation associé à deux états de vibration.

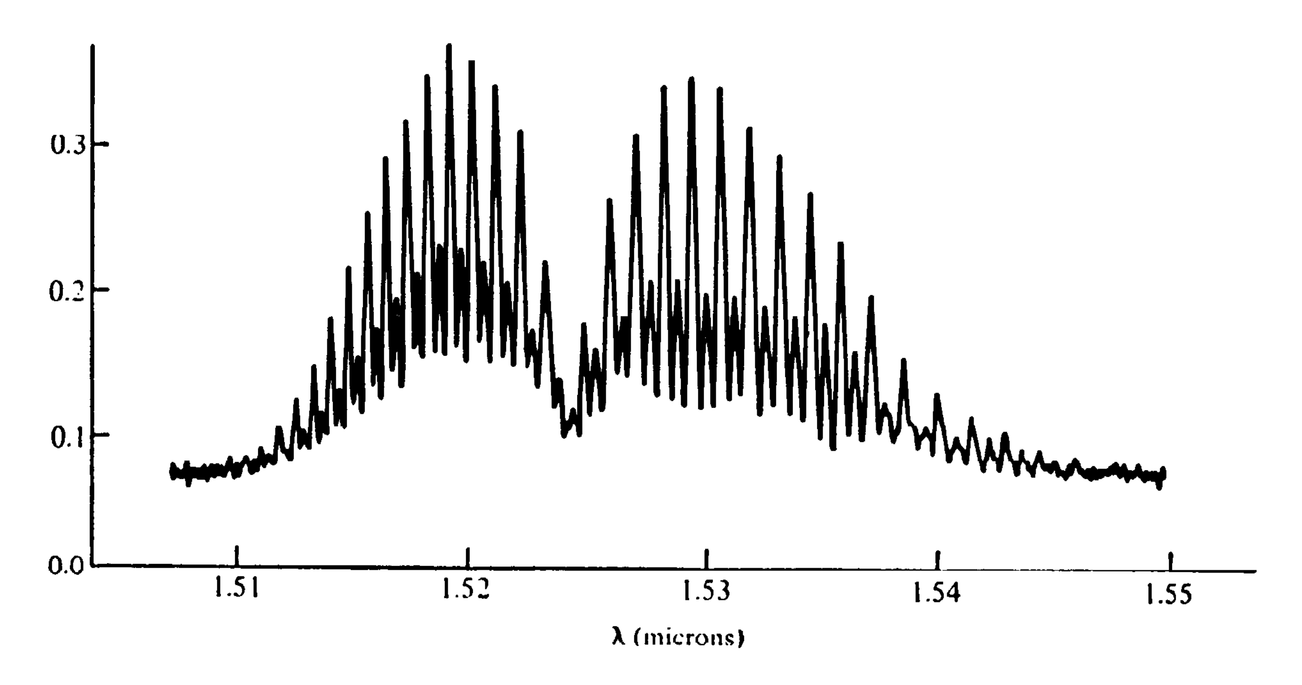


Figure V.34 : *Spectre de vibration-rotation de l'acétylène (de L.W. Richards, J. Chem. 43, 645 (1966)).*

Par exemple, une transition optique entre un état ℓ et un état ℓ' est permise lorsque l'élément de matrice $\langle\Psi_\ell|ez|\Psi_{\ell'}\rangle \neq 0$. Dans ce cas, nous supposons que la lumière est polarisée suivant $0z$. Afin d'exploiter les harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$. Il est utile d'exprimer $z = r\cos\theta$ en fonction des $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$. On obtient :

$$z\,Y_\ell^m(\theta,\varphi) = r\sqrt{\frac{\ell'^2 - m^2}{4\ell'^2 - 1}}Y_{\ell'-1}^m(\theta,\varphi) + \sqrt{\frac{(\ell+1)^2 - m^2}{4(\ell'+1)^2 - 1}}Y_{\ell'+1}^m(\theta,\varphi) \qquad \text{(V.187)}$$

d'où

$$\langle\Psi_\ell|ez|\Psi_{\ell'}\rangle = er\,\delta_{m,m'}\left[\delta_{\ell,\ell'-1}\sqrt{\frac{\ell^2 - m^2}{4\ell^2 - 1}} + \delta_{\ell,\ell'+1}\sqrt{\frac{(\ell+1)^2 - m^2}{4(\ell+1)^2 - m^2}}\right] \qquad \text{(V.188)}$$

et

$$\ell' - \ell = \Delta\ell = \pm 1 \qquad\qquad \Delta m = 0 \qquad \text{(V.189)}$$

On peut montrer que pour une lumière polarisée circulairement $(x \pm iy)$, on a :

$$\Delta\ell = \pm 1$$
$$\Delta m = \pm 1$$

Par ailleurs, l'enveloppe de la courbe est donnée à la fois par le facteur statistique, qui dans ce cas s'écrit

$$P_\ell = \frac{N_\ell}{N} = \frac{(2\ell+1)}{Z_r}\, e^{-\frac{B}{kT}\ell(\ell+1)}$$

et par l'élément de matrice

$$\langle \Psi_\ell | ez | \Psi_{\ell'} \rangle$$

Cherchons le maximum de la quantité P_ℓ en fonction de ℓ :

$$\frac{\partial P_\ell}{\partial \ell} = 0 \rightarrow 2e^{-\frac{B}{kT}\ell(\ell+1)} - \frac{B}{kT}(2\ell+1)(2\ell+1)e^{-\frac{B}{kT}\ell(\ell+1)} = 0$$

d'où $(2\ell+1)^2 = \frac{2kT}{B}$

$$\ell = \frac{1}{2}\left\{\sqrt{\frac{2kT}{B}} - 1\right\} \tag{V.190}$$

Exercice :
Calculez les peuplements relatifs des états $\ell = 1, 2, 3, 4, 6$ et 10 par rapport à l'état $\ell = 0$ à température ambiante 25°C et comparez à la distribution obtenue à 500°C.
Que vaut $\ell_{\max}$ dans les 2 cas ?
Le fait que P_ℓ commence par croître avec ℓ provient de la dégénérescence $(2\ell+1)$ des niveaux E_ℓ. Lorsque ℓ devient suffisamment grand, le facteur de Boltzmann $e^{-E_\ell/kT}$ l'emporte et il s'ensuit une décroissance de P_ℓ. Nous remarquons que l'effet de population décrite par la relation est bien en accord avec l'expérience représentée à la Figure V.34).

V.7.5 Mouvement de vibration de la molécule diatomique

En général, les mouvements de vibration et de rotation sont couplés, mais si l'on se limite aux vibrations de faible amplitude, on peut montrer que le couplage entre degrés de liberté de vibration et de rotation est très faible et peut être négligé en première approximation, car le moment d'inertie varie peu en valeur relative au cours de la vibration ($I = \mu r_0^2$).
L'équation de Schrödinger concernant le mouvement relatif de la molécule (V.178) se sépare alors en deux parties :

$$H_i = H_{\text{rotat.}} + \frac{p_r^2}{2\mu} + V(r)$$

et

$$\begin{cases} E_i = E_{\text{rotat.}} + E_{\text{vibr.}} \\ \phi_i(r) = \varphi_v(r).Y_\ell^m(\theta,\varphi) \end{cases} \tag{V.191}$$

Afin d'obtenir les niveaux de vibration de la molécule, nous devons donc étudier le problème de Schrödinger

$$\left[\frac{p_r^2}{2\mu} + V(r)\right] \varphi_v(r) = E \quad \varphi_v(r) \tag{V.192}$$

La solution de cette équation requiert la forme détaillée du potentiel $V(r)$. La forme qui est la plus souvent utilisée pour décrire une molécule diatomique est le “potentiel de Morse” représenté sur la figure V.35 :

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)}\right]^2 - D_e \tag{V.193}$$

où r_0 est la distance d'équilibre entre noyaux.
En développant jusqu'à l'ordre $(r - r_0)^4$, on peut encore écrire :

$$V(r) \sim -D_e + \alpha^2 D_e (r - r_0)^2 - \frac{\alpha^3}{3} D_e (r - r_0)^3 + \frac{7\alpha^4}{12} D_e (r - r_0)^4 + \ldots \tag{V.194}$$

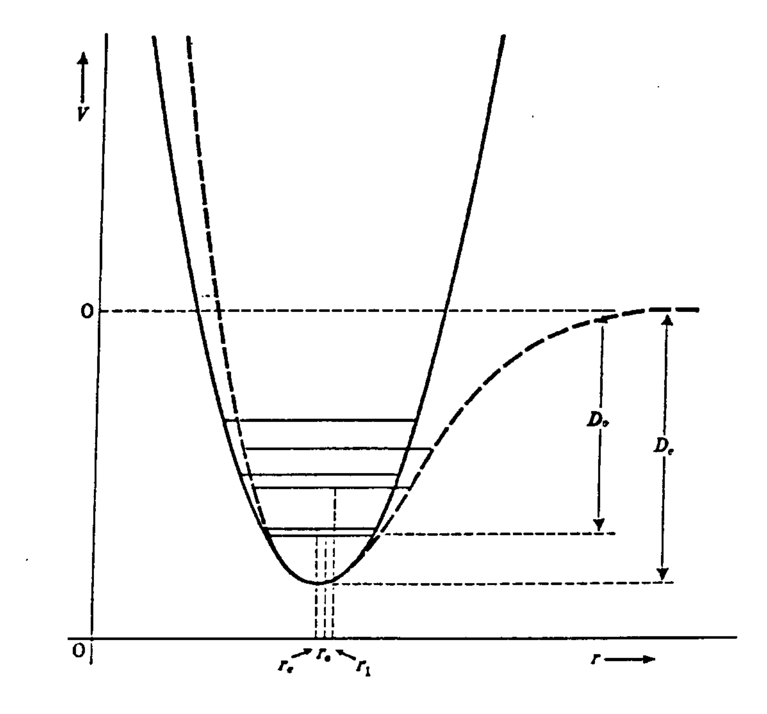


Figure V.35 : *Comparaison du potentiel d'un oscillateur harmonique (ligne sombre) avec la fonction potentiel plus exacte d'une molécule diatomique. On a indiqué aussi, pour chaque fonction, les trois premiers niveaux d'énergie de vibration. Il faut noter l'effet d'anharmonicité sur les intervalles vibrationnels, ainsi que les définitions de r_e, r_0, r_1. Par convention, on prend les énergies globales des atomes isolés comme zéro d'énergie, pour une molécule diatomique. On a indiqué également les énergies de dissociation extrapolées et mesurées (D_e, D_0).*

Si l'on se limite aux deux premiers termes dans le développement, on est conduit à l'équation de Schrödinger d'un oscillateur harmonique :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)\right]\varphi_v = E_v\varphi_v$$

Il suffit d'opérer la transformation suivante :

$$\varphi_v = \frac{\varphi_n(r)}{r}$$

Si on se limite au terme harmonique dans (V.194), on est finalement conduit à l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\alpha^2 D_e(r-r_e)^2\right]\varphi_n = (\underbrace{E+D_e}_{E_n})\varphi_n \tag{V.195}$$

dont les solutions sont[43] :

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$$

avec

$$\frac{1}{2}\mu\omega_0 = \alpha^2 D_e$$

et

$$\varphi_n = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_0}\right)^2} H_n\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

avec

$$r_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$$

La transition entre un état $|\varphi_n\rangle$ et un état $|\varphi_{n'}\rangle$ sera permise lorsque $\langle\varphi_{n'}|er|\varphi_n\rangle \neq 0$. Nous verrons au chapitre VI que cette condition impose $\Delta n = n' - n = \pm 1$.
Le spectre de rotation-vibration possède donc les caractéristiques suivantes :

$$\Delta n = \pm 1$$
$$\Delta E_{\text{rotat.}} = \frac{\hbar^2}{2I}[\ell'(\ell'+1)-\ell(\ell+1)]$$

[43] Voir chapitre II.

1. Les raies s'éloignent lorsque :

$$\Delta\ell = +1 \qquad \ell' = \ell + 1$$

$$\omega_{v.R} = \frac{\omega_0}{2} + \frac{\hbar^2}{2I}[\underbrace{(\ell+1)(\ell+2) - \ell(\ell+1)}_{2(\ell+1)}]$$

2. Les raies se ressèrent lorsque :

$$\Delta\ell = -1 \qquad \ell' = \ell - 1$$

$$\omega_{v.R} = \frac{\omega_0}{2} + \frac{\hbar^2}{2I}[\underbrace{(\ell-1)\ell - \ell(\ell+1)}_{-2\ell}]$$

Ceci est confirmé expérimentalement (cf. fig. V.34) et est représenté schématiquement par la figure V.36.

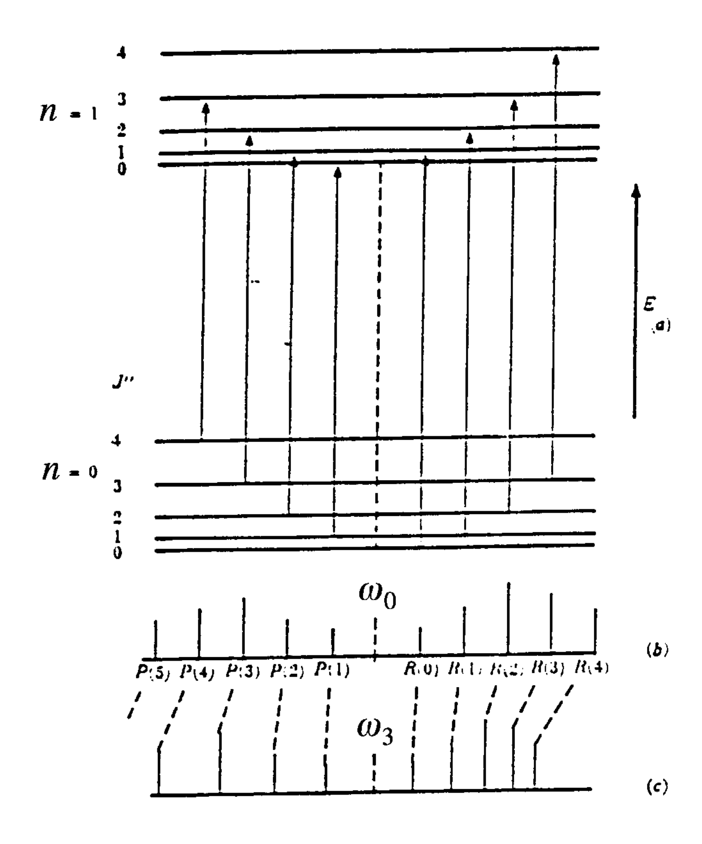


Figure V.36 : *Schéma des transitions donnant lieu au spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique : (a) diagramme des niveaux d'énergie pour quelques-unes des premières transitions des branches P et R ; (b) spectre de vibration-rotation théorique ; (c) spectre analogue tenant compte du couplage vibration-rotation. Dans (b) et (c), la hauteur des raies donne une idée de la distribution de l'intensité dans les spectres de rotation-vibration..*

V.7.6 Corrections à la théorie élémentaire du mouvement de vibration

Allongement centrifuge

Lors de la rotation de la molécule, la force centrifuge a tendance à augmenter r_0 d'où I diminue. La contribution d'ordre 1 dans le développement du terme $\frac{\widehat{L}^2}{2\mu r^2}$ en est responsable.
En effet, on peut écrire :

$$\frac{\widehat{L}^2}{2\mu r^2} = \frac{\widehat{L}^2}{2\mu(r - r_0 + r_0)^2} = \frac{\widehat{L}^2}{2\mu r_0^2(1 + \frac{r-r_0}{r_0})^2}$$
$$= \frac{\widehat{L}^2}{2\mu r_0^2}\left(1 - 2\frac{r - r_0}{r_0} + 3\left(\frac{r - r_0}{r_0}\right)^2 + \dots\right)$$

Finalement, le hamiltonien H_0 du modèle rotateur-vibrateur doit être remplacé par l'expression :

$$H = H_0 - \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{\mu r_0^3}(r - r_0) + \frac{3\hbar^2}{2\mu r_0^4}\ell(\ell+1)(r - r_0)^2 - \frac{\alpha^3}{3}D_e(r - r_0)^3 + \dots$$

où les trois termes supplémentaires représentent respectivement l'effet de l'allongement centrifuge :

$$-\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{\mu r_0^3}(r - r_0),$$

du couplage rotation-vibration :

$$\frac{3\hbar^2}{2\mu r_0^4}\ell(\ell+1)(r - r_0)^2$$

et la contribution anharmonique $\frac{\alpha^3}{3}D_e(r - r_0)^3$ avec :

$$H_0 = \frac{p_r^2}{2\mu} + \alpha^2 D_e(r - r_0)^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}\ell(\ell+1)$$

La correction anharmonique devient importante pour les états vibrationnels élevés (voir fig. V.35). Il en résulte une modification de la fréquence de vibration et les niveaux d'énergie de vibration ne sont plus équidistants.
La modification de la distance d'équilibre r_0 lors du mouvement de rotation conduit également à un changement de la fréquence de vibration. En effet, en ajoutant le terme

$$\frac{3}{2}\frac{\hbar^2}{\mu r_0^4}\ell(\ell+1)(r - r_0)^2$$

au potentiel harmonique, la fréquence devient :

$$\frac{1}{2}\mu\,\omega'^2_0 = \alpha^2 D_e + \frac{3}{2}\frac{\hbar^2}{\mu r_0^4}\ell(\ell+1)$$

En conclusion, nous réalisons que la spectroscopie permettra de déterminer les paramètres caractéristiques d'une molécule tels que D_e, r_0, α. Cependant, étant donné les corrections citées précédemment, il y a lieu de tenir compte des modifications des règles de sélection résultant d'une modification des fonctions d'onde, c.-à-d. $\Delta n \neq \pm 1$. Par exemple, la mesure de l'énergie de dissociation D_0 fournira des renseignements sur la constante d'anharmonicité liée à la quantité $x_a = \frac{\alpha^3}{3} D_e$.
En effet, $D_e = E_{\text{vibrat. max}} = D_0 + \frac{1}{2}\hbar\,\omega_0$.
Par ailleurs, on peut montrer qu'au premier ordre de perturbation, il vient :

$$E_{\text{vibrat.}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega_0 - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\,\omega_0 x_a$$

et

$$\frac{\partial E}{\partial n} = 0$$

conduit au résultat :

$$n = \frac{\omega_0}{2\omega_0 x_a} - \frac{1}{2}$$

c.-à-d. :

$$D_e = \frac{\omega_0^2}{4\omega_0 x_a} = D_0 + \frac{1}{2}\hbar\,\omega_0$$

V.7.7 Résumé : Etats quantiques de la molécule H_2^+

Hamiltonien : $\widehat{H} = -\frac{\widehat{p_A^2}}{2M_A} + \frac{\widehat{p_B^2}}{2M_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R_A}-\vec{R_B}|} + \frac{\widehat{p_e^2}}{2m_0} - \frac{Z_A e^2}{|\vec{R_A}-\vec{r_e}|} - \frac{Z_B e^2}{|\vec{R_B}-\vec{r_e}|}$

Approximation de Born-Oppenheimer $m_e << M_A,\ M_B$

$\downarrow$

$$\begin{cases} \widehat{H}\Psi(\vec{r_e},\vec{R_A},\vec{R_B}) = E_{e,N}\Psi(\vec{r_e},\vec{R_A},\vec{R_B}) \\ \text{avec} \\ \Psi(\vec{r_e},\vec{R_A},\vec{R_B}) = \underbrace{\varphi_e(\vec{r_e},\vec{R_A},\vec{R_B})}_{\text{mouvement électronique}} \ . \ \underbrace{\Phi_N(\vec{R_A},\vec{R_B})}_{\text{mouvement des noyaux}} \end{cases}$$

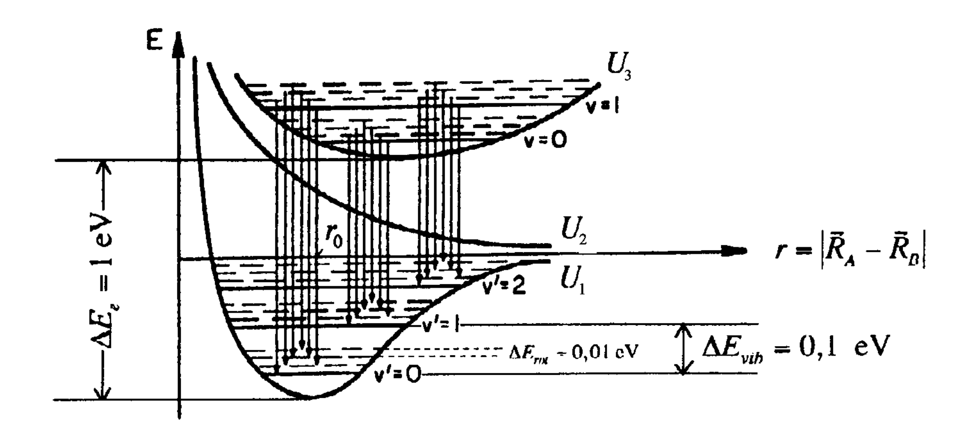
$$\widehat{H_e}\varphi_e \equiv \left\{\frac{\widehat{p_e^2}}{2m_0} - \frac{Z_A e^2}{|\vec{R_A}-\vec{r_e}|} - \frac{Z_B e^2}{|\vec{R_B}-\vec{r_e}|}\right\}\varphi_e(\vec{r_e},\vec{R_A},\vec{R_B}) = U_n(\vec{R_A},\vec{R_B})\varphi_e(\vec{r_e},\vec{R_A},\vec{R_B})$$

$$\widehat{H_N}\Phi_n \equiv \left\{\frac{\widehat{P_A^2}}{2M_A} + \frac{\widehat{P_B^2}}{2M_B} + \underbrace{\frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R_A}-\vec{R_B}|} + U_n(\vec{R_A},\vec{R_B})}_{V(r)\sim -V(r_0)+\frac{1}{2}\mu\omega_0^2(r-r_0)}\right\}\Psi_N(\vec{R_A},\vec{R_B}) = E_{e,N}\Psi_N(\vec{R_A},\vec{R_B})$$

$$\frac{p^2}{2M} + \frac{p^r}{2\mu} + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - D_e + \alpha^2 D_e(r-r_0)^2$$

$$\Phi_N = Ce^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}\vec{R}}.Y_{\ell,m}(\theta,\varphi).f_n\left(\frac{r}{r_0}\right)\chi_{\text{sp.}} \qquad \text{et} \qquad \vec{P} = \hbar\vec{K}$$

$$E_{eN} = -V(r_0) + \underbrace{\frac{\hbar^2 K^2}{2M}}_{\text{Translation}} + \underbrace{\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2I}}_{\text{Rotation}} + \underbrace{\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0}_{\text{Vibration}}$$



V.8 *Appendice E : Propriétés des fonctions spéciales de l'atome hydrogénoïde*

V.8.1 Les polynômes de Laguerre associés et l'équation radiale de l'atome d'hydrogène

Les polynômes de Laguerre[44] $L_q(x)$ satisfont à l'équation différentielle

$$x\frac{d^2}{dx^2}L_q(x) + (1-x)\frac{d}{dx}L_q(x) + q\ L_q(x) = 0 \tag{E.1}$$

Ils sont définis dans le domaine $(0 \leq x \leq \infty)$ et peuvent être obtenus à partir de la fonction génératrice

$$G(x,s) = \frac{e^{-xs/(1-s)}}{1-s} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{L_q(x)}{q!} s^q \tag{E.2}$$

En prenant la dérivée des deux membres de (E.2) par rapport à s, on obtient

$$L_q(x) = \left.\frac{\partial^q G(x,s)}{\partial_s^q}\right|_{s=0} \tag{E.3a}$$

c'est-à-dire

$$L_q(x) = e^x \frac{d^q}{dx^q}(e^{-x}x^q) \tag{E.3b}$$

En dérivant l'équation (E.2) p fois par rapport à x, on obtient l'équation différentielle

$$x\frac{d^2}{dx^2}L_q^p(x) + (p+1-x)\frac{d}{dx}L_q^p(x) + (q-p)L_q^p(x) = 0 \tag{E.4}$$

à laquelle satisfont les polynômes de Laguerre associés

$$L_q^p(x) = \frac{d^p}{dx^p}L_q(x)$$

En tenant compte de la définition (V.57) de $f_{n\ell}(x)$ en fonction des polynômes de Laguerre associés et des relations (V.54) et (V.55) définissant p, q et x, l'équation (E.4) se ramène à l'équation radiale pour l'atome d'hydrogène (V.43) (avec $\varepsilon_{n\ell} = -\frac{1}{n^2}$).

[44] Voir cours de Mathématiques.

V.8.2 Coefficients de normalisation des fonctions d'ondes radiales de l'atome d'hydrogène

Il s'agit donc de montrer que l'on obtient la relation (V.58), ou encore que :

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{p-1} \left[L_q^p(x)\right]^2 x^2 dx = \frac{(2q-p+1)(q!)^3}{(q-p)!} \tag{E.5}$$

Etudions l'intégrale plus générale

$$I_{p,q}^k = \int_0^\infty e^{-x} x^{p-1} \left[L_q^p(x)\right]^2 x^k dx$$

Utilisons la fonction génératrice

$$G(x,s) = \frac{e^{-xs/(1-s)}}{1-s} = \sum_{q=0}^\infty \frac{s^q}{q!} L_q(x)$$

dont les dérivées successives s'écrivent

$$\frac{\partial G}{\partial x} = -\frac{s}{1-s}\frac{e^{-xs/(1-x)}}{1-s} = \sum_{q=0}^\infty \frac{s^q}{q!} L_q^1(x)$$
$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = \left(\frac{s}{1-s}\right)^2 \frac{e^{-xs/(1-x)}}{1-s} = \sum_{q=0}^\infty \frac{s^q}{q!} L_q^2(x)$$

et finalement

$$\frac{\partial^p G(x,s)}{\partial x^p} = (-1)^p \frac{s^p e^{xs/(1-s)}}{(1-s)^{p+1}} = \sum_{q=0}^\infty \frac{s^q}{q!} L_q^p(x) \tag{E.6}$$

En multipliant cette expression par une expression similaire, où l'on remplace s par t, il vient :

$$\sum_{q,q'}^\infty \frac{s^q t^{q'}}{q!q'!} \int_0^\infty dx e^{-x} x^{p-1} L_q^p(x) L_{q'}^p(x) x^k = \frac{(s.t)^p}{(1-s)^{p+1}(1-t)^{p+1}} \int_0^\infty dx\ x^{p+k-1} e^{-(1+\frac{s}{1-s}+\frac{t}{1-t})x}$$

Or

$$\int_0^\infty dx\ x^n e^{-ax} = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

d'où

$$\sum_{q,q'}^{\infty} \frac{s^q t^{q'}}{q!q'!} \int_0^{\infty} dx\, e^{-x} x^{p-1} L_q^p(x) L_{q'}^p(x) x^k = \frac{(st)^p (1-s)^{k-1} (1-t)^{k-1} [(p+k-1)!]}{[1-st]^{k+p}}$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{(st)^{p+\lambda}}{\lambda!} (1-s)^{k-1} (1-t)^{k-1} (k+p+\lambda-1)!$$

Cette relation n'a de solution que pour $q = q'$ (ce qui conduit à la relation d'orthogonalité des fonctions $R_{n\ell}(r)$). Il en résulte

$$\sum_{q=0}^{\infty} \frac{(st)^q}{(q!)^2} I_{p,q}^k = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{(st)^{p+\lambda}}{\lambda!} (1-s)^{k-1} (1-t)^{k-1} (k+p+\lambda-1)! \qquad \text{(E.7)}$$

et pour $k = 2$

$$\sum_{q=0}^{\infty} \frac{(st)^q}{(q!)^2} I_{p,q}^2 = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{(p+\lambda+1)!}{\lambda!} \left\{ (st)^{p+\lambda} - s^{p+\lambda+1} t^{p+\lambda} - s^{p+\lambda} t^{p+\lambda+1} + (st)^{p+\lambda+1} \right\}$$

Les seules contributions en $(st)^q$ viennent donc des termes en $(st)^{p+\lambda}$ et $(st)^{p+\lambda+1}$, c.-à-d. pour lesquels $\lambda = q - p$ et $\lambda = q - p - 1$; ce qui fournit bien le résultat (E.5) annoncé :

$$I_{p,q}^2 = (q!)^2 \left\{ \frac{(q+1)!}{(q-p)!} + \frac{q!}{(q-p-1)!} \right\} = \frac{(q!)^3}{(q-p)!} (2q-p+1) \qquad \text{(E.8)}$$

On peut vérifier de la même manière que pour $k = 1$ il faut que $\lambda = q - p$. Il en résulte :

$$I_{p.q}^1 = \frac{(q!)^3}{(q-p)!} \qquad \text{(E.9)}$$

et finalement à :

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \langle \varphi_{n,\ell,m}(\theta,\varphi,r) | \frac{1}{r} | \varphi_{n,\ell,m}(\theta,\varphi,r) \rangle = \frac{Z}{n^2 a_0} \qquad \text{(E.10)}$$

V.8.3 Valeurs moyennes et éléments de matrices

Une méthode générale pour le calcul des valeurs moyennes de $r^{\pm n}$ est donnée par H.A. Bethe & E.E. Salpeter, Handbuch der Physik (Springer, Berlin, 1957) vol. 35, p.99. Un moyen très rapide et beaucoup plus élégant consiste à se servir du théorème de Hellmann-Feynman[45] pour le calcul de $\langle r^{-1} \rangle$, $\langle r^{-2} \rangle$, $\langle r^{-3} \rangle$.

---

[45] Voir Am. J. of Phys. **50**, 556 (1982) ou encore Am. J. of Phys. **52**, 1143 (1984) et Am. J. of Phys. **54**, 921 (1986).

Une application importante du calcul des éléments de matrices entre états $|n,\ell,m\rangle$ de l'atome d'hydrogène sont les règles de sélection, c.-à-d. le calcul d'éléments de matrices du type $\langle n',\ell',m'|x|n,\ell,m\rangle$; $\langle n',\ell',m'|y|n,\ell,m\rangle$ et $\langle n',\ell',m'|z|n,\ell,m\rangle$. Il est alors utile de se servir des harmoniques sphériques afin de faciliter ce calcul, en écrivant :

$$x = r\ \sin\theta\cos\varphi = -\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2}(Y_{1,1}(\theta,\varphi) - Y_{1,-1}(\theta,\varphi))\, r$$
$$y = r\ \sin\theta\cos\varphi = i\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2}(Y_{1,1}(\theta,\varphi) + Y_{1,-1}(\theta,\varphi))\, r$$
$$z = r\ \cos\theta = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,0}(\theta,\varphi) r$$

Dans la représentation des coordonnées, nous obtenons alors

$$\langle n',\ell',m'|x|n,\ell,m\rangle = \iiint \varphi^*_{n',\ell',m'}(r,\theta,\varphi)|r\sin\theta\cos\varphi|\varphi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi)r^2dr\ d\Omega =$$
$$\int_0^\infty r^2dr\ R^*_{n',\ell'}(r).R_{n,\ell}(r)\left\{-\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2}\int d\Omega\ Y^*_{\ell',m'}(\theta,\varphi)Y_{1,1}(\theta,\varphi)Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) + \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2}\int d\Omega\ Y^*_{\ell',m'}(\theta,\varphi)Y_{1,-1}(\theta,\varphi)Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)\right\}$$

En tenant compte du paragraphe IV.8, on a :

$$\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,-1}(\theta,\varphi)Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) =$$
$$\frac{1}{2}\left\{\left[\frac{(\ell-m+1)(\ell-m+2)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}\right]^{1/2} Y_{\ell+1,m-1}(\theta,\varphi) - \left[\frac{(\ell+m)(\ell+m-1)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}\right]^{1/2} Y_{\ell-1,m-1}(\theta,\varphi)\right\}$$

et

$$-\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,1}(\theta,\varphi)Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) =$$
$$\frac{1}{2}\left\{\left[\frac{(\ell-m)(\ell-m-1)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}\right]^{1/2} Y_{\ell-1,m+1}(\theta,\varphi) - \left[\frac{(\ell+m+1)(\ell+m+2)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}\right]^{1/2} Y_{\ell+1,m+1}(\theta,\varphi)\right\}$$

L'orthonormalité des $Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$:

$$\langle Y_{\ell',m'}(\theta,\varphi)|Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)\rangle = \int d\Omega Y^*_{\ell',m'}(\theta,\varphi)Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = \delta_{\ell,\ell'}.\delta_{m,m'}$$

imposent donc

$$\langle n', \ell', m'|x|n, \ell, m\rangle = \frac{1}{2}\int_0^\infty dr\; r^3 R^*_{n',\ell}(r) R_{n,\ell}(r) \left\{ \left[\frac{(\ell-m)(\ell-m-1)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}\right]^{1/2} \delta_{\ell',\ell-1}\delta_{m',m+1} - \left[\frac{(\ell+m+1)(\ell+m+2)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}\right]^{1/2} \delta_{\ell',\ell+1}\delta_{m',m+1} + \left[\frac{(\ell-m+1)(\ell-m+2)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}\right]^{1/2} \delta_{\ell',\ell+1}\delta_{m',m-1} - \left[\frac{(\ell+m)(\ell+m-1)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}\right]^{1/2} \delta_{\ell',\ell-1}\delta_{m',m+1} \right\}$$

De même, on peut facilement vérifier que :

$$\langle n', \ell', m'|x+iy|n, \ell, m\rangle = 0 \quad \text{sauf si} \quad \ell'-\ell = \pm 1 \quad \text{et} \quad m'-m = 1$$
$$\langle n', \ell', m'|x-iy|n, \ell, m\rangle = 0 \quad \text{sauf si} \quad \ell'-\ell = \pm 1 \quad \text{et} \quad m'-m = -1$$
$$\langle n', \ell', m'|z|n, \ell, m\rangle = 0 \quad \text{sauf si} \quad \ell'-\ell = \pm 1 \quad \text{et} \quad m'-m = 0$$

Par ailleurs, lorsque l'état initial ou final est l'état fondamental ou un état excité bien déterminé, il est avantageux de procéder comme suit :
Considérons par exemple le calcul de l'élément de matrice

$$\langle 1s|\frac{xy}{r^3}|n, \ell, m\rangle$$

On écrit plutôt

$$\langle n, \ell, m|\frac{xy}{r^3}|1s\rangle = \langle n, \ell, m|\frac{xy}{r^3}|0, 0, 0\rangle$$

et en consultant le tableau IV.1, on a :

$$\frac{xy}{r^3} = \frac{sin^2\theta}{r}\left(\frac{e^{2i\varphi}-e^{-2i\varphi}}{4i}\right) = \frac{1}{4ir}\left(\frac{32\pi}{15}\right)^{1/2}\{Y_{2,2}(\theta,\varphi) - Y_{2,-2}(\theta,\varphi)\}$$

d'où

$$\langle n, \ell, m|\frac{xy}{r^3}|1s\rangle = \frac{1}{4i}\left(\frac{32\pi}{15}\right)^{1/2}\int_0^\infty dr\; R^*_{n,\ell}(r)\; r\; R_{0,0}(r)\left[\int d\,\Omega\; Y^*_{\ell,m}(\theta,\varphi)\,\{Y_{2,2}(\theta,\varphi) - Y_{2,-2}(\theta,\varphi)\}\,Y_{0,0}(\theta,\varphi)\right]$$

avec

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$$

La relation d'orthogonalité entre les $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ fournit alors

$$\langle n, \ell, m|\frac{xy}{r^3}|1s\rangle = \frac{1}{4i}\left(\frac{8}{15}\right)^{1/2}\int_0^\infty R^*_{n,\ell}(r)\ r\ R_{0,0}(r)\ dr\,[\delta_{\ell,2}\delta_{m,2} - \delta_{\ell,2}\delta_{m,-2}]$$

Le nombre quantique ℓ doit donc nécessairement être égal à 2 d'où $n \geq 3$. En outre, pour chaque valeur de n, deux valeurs pour m sont acceptables ; finalement :

$$\langle n \geq 3, 2, 2|\frac{xy}{r^3}|1s\rangle = -\langle n \geq 3, 2, -2|\frac{xy}{r^3}|1s\rangle \neq 0$$

V.9 *Problèmes approfondis*

V.9.1 Structure fine de l'atome hydrogénoïde : correction relativiste

Il existe une contribution supplémentaire à la structure fine des atomes hydrogénoïdes. Celle-ci résulte de l'équation de Dirac dans le cadre d'une théorie quantique relativiste. Cette contribution porte le nom “terme de Darwin” et provient d'un déplacement $\frac{\hbar}{mc}$ de l'électron par rapport à son centre de gravité et donne lieu à un potentiel

$$V_D = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}Z|e^2|\delta(r)$$

d'où à une correction

$$\Delta E_D = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}Z|e|^2\langle\Psi_{n,0,0}|\delta(r)|\Psi_{n,0,0}\rangle$$

pour les états $|s\rangle$ c.-à-d. pour $\ell = 0$. Il vient

$$\Delta E_D = -E_n\frac{(Z\alpha_0)^2}{n}$$

Cette contribution doit donc être ajoutée à la contribution spin-orbite ($\ell \neq 0$)

$$\Delta E_{S_0} = -E_n\frac{(Z\alpha_0)^2}{n^2}\frac{n}{2\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)}.\begin{cases}\ell & \text{si } j = \ell + \frac{1}{2} \\ -(\ell+1) & \text{si } j = \ell - \frac{1}{2}\end{cases}$$

et la correction relativiste (V.112)

$$\Delta E_r = -E_n\frac{(Z\alpha_0)^2}{n^3}\left\{\frac{3}{4} - \frac{n}{\ell+\frac{1}{2}}\right\}$$

En conclusion, la correction de structure fine vaut :

1. pour $\ell \neq 0$ $(j = \pm\frac{1}{2})$

$$\Delta E_{S-f} = \Delta E_r + \Delta E_{S0} + \Delta E_D = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left\{ \frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}} \right\}$$

2. pour $\ell = 0$

$$\Delta E_{Sf} = \Delta E_r + \Delta E_D = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left\{ \frac{3}{4} - n \right\}$$

On peut montrer que ce résultat est en accord avec :

$$E_{n,j} = m\ c^2 \left\{ \frac{1}{\left[1 + \frac{Z\alpha_0}{n-j-\frac{1}{2}+\left[(j+\frac{1}{2})^2 - Z^2\alpha^2\right]^{1/2}} \right]^{1/2}} \right\}$$

résultant de la théorie quantique relativiste[46].

V.9.2 Polarisabilité de l'atome hydrogénoïde

a) *Méthode de perturbation* **:**

Calculer la polarisabilité électrique de l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental.
La polarisabilité résulte de la modification de la densité de charge électronique lorsqu'on place l'atome dans un champ électrique $\vec{\varepsilon}$. Ce phénomène physique porte aussi le nom de "Effet Stark".
Dans ce cas, la perturbation

$$H' = -e\vec{\varepsilon}\vec{r}$$

ne fournit pas de modification d'énergie au premier ordre par raison de symétrie. Si nous supposons que le champ électrique est dirigé suivant $0z$:

$$\Delta E^{(1)} = -e\varepsilon \langle \Psi_0^{(0)} | z | \Psi_0^{(0)} \rangle = 0$$

Au second ordre nous obtenons :

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{j\neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | -e\ \varepsilon\ r\ \cos\theta | \Psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}} = -\frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2$$

où α est la "polarisabilité électronique".
Si nous négligeons l'effet du spin de l'électron, la base non perturbée est donnée par :

$$\Psi_{n,\ell,m}^{(0)} = |n, \ell, m\rangle$$

[46] Voir par exemple : Quantenmechanik, J. Fliessbach, chap. IV (Spectrum 1995) et Dirac, Quantum Mechanics, p. 269, Oxford, Clarendon Press (1958).

Calculons la contribution du premier état excité, qui devient :

$$\Delta E^{(2)}_{1,0,0} = (e\varepsilon)^2 \sum_{n,\ell,m} \frac{|\langle n.\ell.m|z|1,0,0\rangle|^2}{E^0_1 - E^0_n}$$

Rappelons que :

$$|1,0,0\rangle = R(r)Y^0_0(\theta,\varphi) = \frac{1}{(a_0)^{3/2}} 2e^{-r/a_0}.\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

D'où :

$$\langle n,\ell,m|z|1,0,0\rangle = \int d^3r\ R_{n\ell m}(r) Y^*_{\ell_1}(\theta,\varphi) r\ \cos\theta\ Y^0_0(\theta,\varphi)$$

$$\text{Or } Y^0_0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad \text{et} \quad \cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y^0_1$$

Nous obtenons pour la partie angulaire :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta\ \sin\theta\ Y^{*m}_\ell(\theta,\varphi)\frac{1}{\sqrt{3}} Y_{1,0}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{3}}\delta_{\ell_1}\delta_{m_0}$$

Le fait que les valeurs de m des deux états doivent être égales constitue un exemple de règle de sélection $\Delta m = 0$ qui est une conséquence de $[\widehat{L}_z.\hat{z}] = 0$, c.-à-d. que la perturbation $-e\varepsilon\hat{z}$ et L_z commutent. Ceci conduit finalement à :

$$\langle n,\ell,m|z|1,0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^\infty r^2 dr\ R_{n,1,0}(r)\ r\ R_{1,0,0}(r)$$

et

$$|\langle x,1,0|z|1,0,0\rangle|^2 = \frac{1}{3}\frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}} a_0^2$$

d'où

$$\begin{aligned}\Delta E^{(2)}_{100} &= -e^2\varepsilon^2 a_0^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\frac{1}{3}2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{\frac{1}{2}\frac{e^2}{a_0}\alpha_0(1-\frac{1}{n^2})} \frac{1}{(n+1)^{2n+5}} \\ &\equiv -\frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2\end{aligned}$$

où $\alpha_0 = \frac{1}{137}$, la constante de structure fine.
Le terme $n = 2$ donne

$$\begin{aligned}\Delta E^{(2)}_{100} &= -\frac{2}{3}\frac{2^{15}2^2}{(4-1)3^9} a_0^3\varepsilon^2 = -\frac{1}{2}\alpha\ \varepsilon^2 \\ \alpha &\sim \frac{2^{19}a_0^3}{3^{11}} = 2,96 a_0^3\end{aligned}$$

ce qui n'est que 66% du résultat exact $\alpha = 4,5a_0^3$.
La convergence de cette somme est très lente. Ainsi, $n = 3$ contribue à 0,40 d'où donne $\alpha = 3,36a_0^3$, c.-à-d. fournit seulement 75% du résultat exact.
Dans la suite, nous exposerons une méthode très efficace dite "méthode de Dalgarno", qui permet d'obtenir le résultat exact au second ordre de perturbation. Cette méthode conduira à une expression close pour la somme sur n.

b) *Méthode de Dalgarno*

On se propose de déterminer la modification d'énergie au second ordre $\Delta E_i^{(2)}$ d'un système soumis à une perturbation extérieure H' qu'on écrit

$$\Delta E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)}|\widehat{H}'|\Psi_j^{(0)}\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_i^{(0)}|\widehat{H}'|\Psi_j^{(0)}\rangle\langle \Psi_j^{(0)}|\widehat{H}'|\Psi_i^{(0)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

Afin d'éviter la sommation sur les états excités et les dénominateurs dans l'expression $\Delta E_i^{(2)}$, nous allons définir un opérateur $\widehat{F}$ tel que

$$[\widehat{F}, \widehat{H}_0]|\Psi_i^{(0)}\rangle = H'|\Psi_i^{(0)}\rangle$$

d'où en projetant sur $\langle \Psi_j^{(0)}|$ on a

$$\langle \Psi_j^{(0)}|\widehat{F}\ E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle - E_j^{(0)}\langle \Psi_j^{(0)}|\widehat{F}|\Psi_i^{(0)}\rangle = \langle \Psi_j^{(0)}|\widehat{H}'|\Psi_i^{(0)}\rangle$$

ou encore

$$\langle \Psi_j^{(0)}|\widehat{H}'|\Psi_i^{(0)}\rangle = (E_i^{(0)} - E_j^{(0)})\langle \Psi_j^{(0)}|\widehat{F}|\Psi_i^{(0)}\rangle$$

c.-à-d. :

$$\Delta E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \langle \Psi_j^{(0)}|\widehat{H}'|\Psi_i^{(0)}\rangle\langle \Psi_j^{(0)}|\widehat{F}|\Psi_i^{(0)}\rangle$$

et en tenant compte de la relation de complétude, on obtient finalement :

$$\Delta E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)}|\widehat{H}'.\widehat{F}|\Psi_i^{(0)}\rangle - \langle \Psi_i^{(0)}|\widehat{H}'|\Psi_i^{(0)}\rangle\langle \Psi_i^{(0)}|\widehat{F}|\Psi_i^{(0)}\rangle$$

D'ailleurs, le plus souvent[47]

$$\langle \Psi_i^{(0)}|\widehat{H}'|\Psi_i^{(0)}\rangle = 0$$

et

$$\Delta E_i^{(2)} = -\langle \Psi_i^{(0)}|\widehat{H}'\widehat{F}|\Psi_i^{(0)}\rangle$$

mais il s'agit de déterminer d'abord la forme de l'opérateur $\widehat{F}$.

[47]Notons que ceci était bien le cas lors du calcul de l'effet Stark relatif à l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

Appliquons cette méthode au calcul de l'effet Stark. Dans ce cas, on peut écrire

$$\Delta E_i^{(2)} = -e\,\varepsilon\langle\Psi_i^{(0)}|\hat{z}\,\widehat{F}|\Psi_i^{(0)}\rangle$$

ce qui nécessite la connaissance de l'état fondamental uniquement. Mais afin d'obtenir l'expression de l'opérateur $\widehat{F}$, nous devons d'abord résoudre l'équation différentielle :

$$\left[\widehat{F}, \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\widehat{\nabla}^2 - \frac{e^2}{r}\right)\right]\Psi_i^{(0)} = -e\,\varepsilon r\cos\theta\Psi_i^{(0)}$$

Supposons maintenant que $\left[\widehat{F}, -\frac{e^2}{r}\right] = 0$, c.-à-d. que $\widehat{F}$ ne dépend pas de $\hat{p}$. Nous allons montrer plus loin qu'il en est ainsi. L'équation différentielle devient alors :

$$\left[\widehat{F}, -\frac{\hbar^2}{2m}\widehat{\nabla}^2\right]\Psi_i^{(0)} = -e\,\varepsilon r\cos\theta\Psi_i^{(0)}$$

Par ailleurs,

$$\nabla^2[F.\Psi_i^{(0)}] = F[\nabla^2\Psi_i^{(0)}] + 2[\nabla F][\nabla\Psi_i^{(0)}] + \Psi_i^{(0)}[\nabla^2 F]$$

d'où

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\widehat{F}\widehat{\nabla}^2 - \widehat{\nabla}^2\widehat{F}\right\}\Psi_i^{(0)} = e\,\varepsilon r\cos\theta\Psi_i^{(0)}$$

et

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\Psi_i^{(0)}\widehat{\nabla}^2\widehat{F} + 2\widehat{\nabla}\widehat{F}.\widehat{\nabla}\Psi_i^{(0)}\right\} = e\,\varepsilon r\cos\theta\Psi_i^{(0)}$$

En tenant compte de la forme de la fonction d'onde de l'état fondamental :

$$\Psi_i^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

il vient

$$\widehat{\nabla}^2\widehat{F} - \frac{2}{a_0}\frac{\partial\widehat{F}}{\partial r} = \frac{2m}{\hbar^2}e\,\varepsilon r\cos\theta \qquad \text{(I)}$$

où

$$\widehat{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

On peut éliminer les variables θ et φ en cherchant une solution du type

$$F = \sum_n G_n(r)P_n(\cos\theta)$$

Ici on se laisse guider par le fait que les solutions de l'atome d'hydrogène sont fonction des polynômes de Legendre $P_n(\cos\theta)$. Notons que seul le terme $n = 1$ contribue à $\Delta E_i^{(2)}$ à cause de l'orthogonalité entre P_n et P_1 .

Afin de trouver G_1, nous multiplions l'équation différentielle (I) par P_1 et intégrons sur θ et φ. Nous obtenons alors :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}G_1 - \frac{2}{r^2}G_1 - \frac{2}{a_0}\frac{d}{dr}G_1 = \sqrt{\frac{3}{2}}\frac{2m}{\hbar^2}e\,\varepsilon\,r$$

dont la solution s'écrit[48]

$$G_1 = -\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{m\,a_0}{\hbar^2}e\,\varepsilon\,\left(\frac{r^2}{2} + a_0 r\right)$$

et

$$F = G_1 P_1(\cos\theta) = -\frac{m}{\hbar^2}e\,\varepsilon\,a_0\left(\frac{r}{2} + a_0\right)z$$

d'où

$$\Delta E_i^{(0)} = -\frac{m\,a_0}{\hbar^2}e^2\varepsilon^2\frac{4}{a_0^3}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos^2\theta d(\cos\theta)\int_0^{\infty}dre^{-2r/a_0}\left(\frac{r^3}{2} + a_0 r\right)^2 r^2$$

et

$$\boxed{\alpha = 4,5\ a_0^3}$$

Remarquons que ce résultat nous suggère qu'une fonction d'essai de la forme :

$$\Psi = N(a + br)e^{-r/a_0}$$

fournirait également la valeur $\alpha = 4,5\ a_0^3$ pour la polarisabilité de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène dans le cadre d'une méthode variationnelle.

c) *Méthode de Kirkwood*

Calcul de la modification des niveaux d'énergie au second ordre.
Soit $H = H_0 + V$.
On connaît la base orthonormale $|n\rangle$, solution de :

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$$

Nous nous intéressons à l'état fondamental. Dans beaucoup de problèmes de physique, le premier ordre de perturbation est nul, c.-à-d.

$$\langle 0|V|0\rangle = 0$$

Il faut alors déterminer la correction au second ordre

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{n\neq 0}\frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{E_0 - E_n}$$

[48]Voir cours de mathématique.

qu'on peut encore écrire

$$
\begin{aligned}
&= \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{E_0 - \langle E\rangle - (E_n - \langle E\rangle)} \\
&= \frac{1}{E_0 - \langle E\rangle} \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{1 - \frac{E_n - \langle E\rangle}{E_0 - \langle E\rangle}}
\end{aligned}
$$

Or pour

$$\varepsilon = \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{1 - \frac{E_n - \langle E\rangle}{E_0 - \langle E\rangle}}$$

le développement de $\frac{1}{1-\varepsilon}$ peut s'écrire

$$\frac{1}{1-\varepsilon} = 1 + \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon}$$

Notre but est maintenant de rendre le dernier terme $\frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon}$ minimum par rapport à $\langle E\rangle$. Ceci fixera une valeur minimum $\langle E\rangle_{\text{min}}$. En d'autres termes, dans l'expression :

$$\Delta E^{(2)} = \frac{1}{E_0 - \langle E\rangle} \sum_{n\neq 0} \langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle \left\{1 + \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon}\right\}$$

il s'agit de rendre minimum la quantité :

$$C(\langle E\rangle) = \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}{E_0 - E_n}\varepsilon^2$$

Ceci conduit à la relation :

$$\sum_{n\neq 0} \langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle(E_n - \langle E\rangle) = 0 \qquad \text{(I)}$$

et finalement au résultat :

$$\langle E\rangle_{\text{min}} = \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle E_n}{\sum_{n\neq 0}\langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle}$$

Or comme la base des vecteurs d'état $|n\rangle$ constitue une base orthonormale complète, il vient :

$$\sum_{n\neq 0} \langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle = \langle 0|V^2|0\rangle - |\langle 0|V|0\rangle|^2$$

et

$$\sum_{n\neq 0} \langle 0|V|n\rangle E_n\langle n|V|0\rangle = \langle 0|V\ H_0 V|0\rangle - E_0|\langle 0|V|0\rangle|^2$$

Notons que si $\langle 0|V|0\rangle = 0$, et l'expression :

$$\langle E\rangle_{\min} = \frac{\langle 0|V\ H_0 V|0\rangle - E_0|\langle 0|V|0\rangle|^2}{\langle 0|V^2|0\rangle - |\langle 0|V|0\rangle|^2} \qquad \text{(II)}$$

se ramène à :

$$\langle E\rangle_{\min} = \frac{\langle 0|V\ H_0 V|0\rangle}{\langle 0|V^2|0\rangle}$$

et en se servant de (I), on obtient donc pour $\Delta E^{(2)}$:

$$\Delta E^{(2)} = \frac{1}{(E_0 - \langle E_n\rangle)} \sum_{n\neq 0} \langle 0|V|n\rangle\langle n|V|0\rangle$$

ou encore :

$$\Delta E^{(2)} = \frac{\langle 0|V^2|0\rangle - |\langle 0|V|0\rangle|^2}{E_0 - \langle E_n\rangle_{\min}}$$

Cette approche, qui a été mise en évidence originellement par J.G. Kirkwood[49] fournit une borne supérieure de la vraie valeur et repose sur un principe variationnel.

d) *Méthode des fractions continues*

L'expression de la modification au second ordre de perturbation peut être considérée comme une intégrale de Stieltje[50] :

$$\Delta E^{(2)} = \int \frac{|\phi(x)|^2 dx}{z + x} = f(z)$$

où $|\phi(x)|^2$ satisfait à la condition $|\phi(x)|^2 > 0$. Cette intégrale peut être écrite sous la forme d'une fraction continue

$$f(z) = \cfrac{1}{\alpha_1 z + \cfrac{1}{\alpha_2 + \cfrac{1}{\alpha_3 z + \cfrac{1}{\alpha_4} \cdots}}}$$

avec :

$$\alpha_1 = \frac{1}{\mu_0}$$

$$\alpha_2 = -\frac{\mu_0^2}{\mu_1}$$

$$\alpha_3 = \frac{\mu_1^2}{\mu_0(\mu_0\mu_2 - \mu_1^2)}$$

[49] J. Chem. Phys. **6, 70 (1938).**

[50] R.G. Gordon, J. of Math. Phys. **9, 655 (1968).**

μ_0, μ_1 et μ_2 étant respectivement les moments d'ordre zéro, un, deux, etc. Le moment d'ordre n est défini par :

$$\mu_n = \int |\phi(x)|^2 (x-z)^n dx$$

Ainsi, si on limite la fraction continue à sa première réduite, on a :

$$f^{(1)}(z) = \frac{1}{\alpha_1 z} = \frac{\mu_0}{z}$$

tandis que la deuxième réduite devient :

$$f^{(2)}(z) = \frac{1}{\alpha_1 z + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{\mu_0}{z - \frac{\mu_1}{\mu_0}}$$

Exercice 1 :

Appliquez cette méthode au calcul de la polarisabilité de l'atome d'hydrogène.

Exercice 2 :

Etude de l'effet Stark sur l'atome d'hydrogène dans son premier état excité.
Le premier état excité $n = 2$ d'énergie

$$E_1 = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{2a_0}$$

étant quatre fois dégénéré, nous devons construire des fonctions d'onde adaptées à la perturbation en diagonalisant la matrice d'interaction. Or, nous avions vu que

$$\langle 2, 1, \pm 1|z|2, 1, \pm 1\rangle = 0$$

et

$$[\widehat{L}_z.z] = 0$$

donc la perturbation $e\,\varepsilon\,z$ connecte seulement des états de même m. On est alors conduit à la sous-matrice non nulle :

$$\begin{pmatrix} \langle 200|z|200\rangle & \langle 200|z|210\rangle \\ \langle 210|z|200\rangle & \langle 210|z|210\rangle \end{pmatrix}$$

dont les éléments diagonaux sont nuls par raison de parité et

$$\langle 2,1,0|z|2,0,0\rangle = \langle 2,0,0|z|2,1,0\rangle = \int_0^\infty r^2 dr \frac{e^{-r/a_0}}{(2a_0)^3}\frac{2r}{\sqrt{3}a_0}\left(1 - \frac{r}{(2a_0)}\right)\int d\Omega\, Y_0^0 \sqrt{\frac{4\pi}{3}}(Y_1^0)^2 = -3a_0$$

Nous devons diagonaliser la matrice

$$\begin{pmatrix} 0 & -3e\,\varepsilon a_0 \\ -3e\,\varepsilon a_0 & 0 \end{pmatrix}$$

c.-à-d. résoudre le système :

$$\begin{pmatrix} -\Delta E^{(1)} & -3e\,\varepsilon a_0 \\ -3e\,\varepsilon a_0 & -\Delta E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0$$

dont les valeurs propres sont

$$\Delta E^{(1)} = \pm 3e\,\varepsilon a_0$$

et les vecteurs propres O.N.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \text{et} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \qquad \text{respectivement}$$

Il en résulte une levée de dégénérescence partielle représentée schématiquement sur la figure ci-dessous :

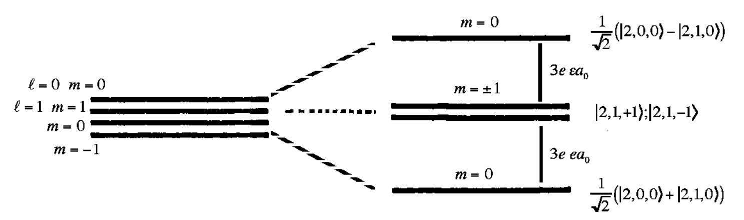


Figure : *Eclatement sous l'effet Stark*

En présence d'un champ électrique, les états ne sont plus fonctions propres de L^2 car nous avons trouvé des états qui seraient une combinaison linéaire d'états avec $\ell = 1$ et $\ell = 0$; mais ces états sont toujours des états propres de L_z. En effet, $[\widehat{H}, \widehat{L}_z] = 0$, mais $[H, L^2] \neq 0$. Ceci provient du fait que le champ électrique impose une direction privilégiée et brise la symétrie sphérique, c.-à-d. l'invariance de H vis-à-vis d'une rotation quelconque. Mais L_z subsiste comme intégrale première du mouvement.

Chapitre VI

Chapitre VI

Transitions entre états stationnaires

VI.1 *Introduction*

Dans ce chapitre, nous allons discuter la *dynamique du système quantique*, c'est-à-dire l'évolution temporelle de l'état.
Nous déterminerons la probabilité pour qu'une transition d'un état stationnaire vers l'autre se produise. En général, ces transitions s'effectuent sous l'action d'une force extérieure.
Or nous savons que le *rayonnement* a joué un rôle important dès les premiers développements de la mécanique quantique, puisqu'il apparut immédiatement que les phénomènes radiatifs devaient à maints égards être considérés comme des collisions entre photons et particules matérielles, celui-ci étant absorbé, émis ou diffusé par celles-là.
Au cours d'une telle collision, il doit, bien entendu, y avoir conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement totale des photons et des particules matérielles qui entrent en jeu. C'est ainsi que Bohr fut amené à formuler sa "condition optique" selon laquelle un système matériel est susceptible de passer d'un niveau quantifié E_i à un niveau supérieur E_j en absorbant un photon d'énergie $\hbar\omega_{ij} = E_j - E_i$, et vice-versa.
Dans la théorie des spectres atomiques et moléculaires, on applique en fait la règle sans tenir compte de l'énergie cinétique du système, due à la vitesse de recul imposée par la conservation de l'impulsion lors de l'émission ou de l'absorption d'un photon, car cette vitesse est tout à fait négligeable par suite de la grande masse du ou des noyaux.
Cependant, on se rendit rapidement compte que les diverses transitions que l'on aurait pu ainsi envisager a priori n'étaient pas, en fait, toutes réalisables : seules certaines d'entre elles semblaient permises, les autres restent interdites par quelque "règle de sélection".
En d'autres termes, la conservation de l'énergie et de l'impulsion ne sont pas suffisantes pour qu'un processus radiatif puisse avoir lieu Il faut, en outre, respecter certaines conditions supplémentaires.
On pourrait d'ailleurs montrer, dans le cadre d'une théorie quantique du rayonnement, que ces conditions ne font que traduire la conservation du moment cinétique et celle de la parité.
Cependant, même pour des champs électromagnétiques faibles la densité des photons est suffisamment élevée pour que l'on puisse traiter le nombre de photons (ensemble d'oscillateurs harmoniques) comme une variable continue, c'est-à-dire le champ électromagnétique comme une grandeur classique satisfaisant aux équations de Maxwell. Nous examinerons

d'abord le mouvement d'une particule chargée soumise à ce champ électromagnétique pour pouvoir l'étendre au cas d'un atome à un électron. Nous développerons ensuite la méthode de perturbation dépendant du temps afin d'en obtenir la fameuse règle d'or de Fermi, qui nous permettra de discuter les phénomènes d'absorption et d'émission stimulée ainsi que le phénomène d'émission spontanée en nous basant sur des arguments statistiques d'Einstein.
L'émission stimulée trouve une application technologique importante dans la conception des lasers qui produisent une radiation intense et cohérente[1].

VI.2 *Mouvement d'une particule chargée soumise à un champ électromagnétique*

VI.2.1 Hamiltonien du système

Nous nous proposons à présent d'établir l'équation de Schrödinger d'une particule de charge électrique q soumise uniquement à l'action d'un champ électromagnétique.
Lorsque ce champ est purement électrique, nous savons que cette équation s'écrit

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \widehat{H}\Psi \tag{VI.1}$$

avec

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + q\Phi(\vec{r}) \tag{VI.2}$$

où $\Phi(\vec{r})$ est le potentiel scalaire.
Nous voulons maintenant considérer l'action d'un champ électromagnétique quelconque, le champ électrique $\vec{\varepsilon}$ et le champ magnétique $\vec{B}$, dépendant en général du temps et dérivant de potentiels scalaire et vecteur Φ et $\vec{A}$, selon la formule bien connue de Lorentz :

$$\vec{\varepsilon} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} - \text{grad}\ \hat{\Phi} \tag{VI.3}$$

$$\vec{B} = \text{rot}\ \vec{A} \tag{VI.4}$$

Du point de vue classique, la particule est alors soumise à la force de Lorentz

$$\vec{f} = q\ \left\{\vec{\varepsilon} + \left[\frac{\vec{v}}{c}\wedge\vec{B}\right]\right\} \tag{VI.5}$$

[1] C'est le sujet d'un travail personnel (voir p.ex. chap.14 "Physics of Atoms and Molecules", par B.H. Bransden et J.C. Joachain, (Longman, 1989), "Introduction aux Lasers et à l'optique quantique", par G. Grynberg, A. Aspect, Cl. Fabre, (ellipses, 1997).

et l'équation de mouvement s'écrit

$$\frac{d\vec{\pi}}{dt} = \vec{f} \tag{VI.6}$$

en désignant maintenant l'impulsion $m\vec{v}$ par $\vec{\pi}$ plutôt que par la notation $\vec{p}$ que nous voulons réserver.
Du point de vue quantique, l'équation d'évolution devra nécessairement garder la forme (VI.1), que traduit la conservation de la norme $\langle\Psi \mid \Psi\rangle = 1$. Par contre, le hamiltonien $\widehat{H}$ sera évidemment modifié.
Pour l'obtenir, revenons à notre point de départ : les relations d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta\pi_x.\Delta x > \hbar \tag{VI.7a}$$
$$\Delta\pi_y.\Delta y > \hbar \tag{VI.7b}$$
$$\Delta\pi_z.\Delta z > \hbar \tag{VI.7c}$$

qui nous avaient conduit à poser (avec nos nouvelles notations)

$$i[\hat{\pi}_x, \hat{x}] = \hbar.\hat{1} \tag{VI.8a}$$
$$i[\hat{\pi}_y, \hat{y}] = \hbar.\hat{1} \tag{VI.8b}$$
$$i[\hat{\pi}_z, \hat{z}] = \hbar.\hat{1} \tag{VI.8c}$$

Dans la représentation des coordonnées $\vec{r}$ (i.e. dans laquelle l'état du système est décrit par une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$, la solution générale de ces relations est :

$$\hat{\pi}_x = \hat{p}_x - \frac{q}{c}\widehat{A}_x(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} - \frac{q}{c}A_x(\vec{r}, t) \tag{VI.9}$$
$$\hat{\pi}_y = \hat{p}_y - \frac{q}{c}\widehat{A}_y(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} - \frac{q}{c}A_y(\vec{r}, t) \tag{VI.10}$$
$$\hat{\pi}_z = \hat{p}_z - \frac{q}{c}\widehat{A}_z(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} - \frac{q}{c}A_z(\vec{r}, t) \tag{VI.11}$$

où $\hat{p}_x,\ \hat{p}_y,\ \hat{p}_z$ désignent les mêmes opérateurs que précédemment tandis que $\frac{q}{c}\widehat{A}_x,\ \frac{q}{c}\widehat{A}_y,\ \frac{q}{c}\widehat{A}_z$ sont, pour l'instant, des fonctions tout à fait arbitraires de $x,\ y,\ z,\ t$ que nous aurions aussi bien pu désigner par $F_1(\vec{r}, t),\ F_2(\vec{r}, t),\ F_3(\vec{r}, t)$. Toutefois, nous allons voir bientôt que $\vec{A}$ est en fait le potentiel vecteur, ce qui justifie l'emploi anticipé de ces notations empruntées à l'électromagnétisme dans un but de simplification ultérieure de l'écriture.
Auparavant, calculons les commutateurs de $\hat{\pi}_x,\ \hat{\pi}_y,\ \hat{\pi}_z$.

On a, par exemple,

$$\begin{aligned}\frac{\hbar}{i}[\hat{\pi}_x,\hat{\pi}_y] &= -\frac{q}{c}\left\{\frac{i}{\hbar}[\hat{p}_x,\widehat{A}_y]+\frac{i}{\hbar}[\widehat{A}_x,\hat{p}_y]\right\}\\ &= -\frac{q}{c}\left\{\left[\frac{\partial}{\partial x},A_y\right]-\left[\frac{\partial}{\partial y},A_x\right]\right\}\\ &= -\frac{q}{c}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}\right)\\ &= -\frac{q}{c}B_z\end{aligned} \tag{VI.12}$$

en introduisant la notation $\vec{B} = \text{rot}\,\vec{A}$, qui désignera évidemment le champ magnétique, si $\vec{A}$ est effectivement le potentiel vecteur, comme on va le vérifier.
Par suite, nous voyons qu'on ne neut plus mesurer simultanément les composantes $\hat{\pi}_x,\ \hat{\pi}_y,\ \hat{\pi}_z$ de l'impulsion, comme c'était le cas en l'absence de champ magnétique[2].
D'autre part, l'énergie totale de la particule a pour expression

$$\widehat{H} = \frac{\hat{\pi}^2}{2m} + q\hat{\phi} = \frac{\left(\vec{p}-\frac{q}{c}\vec{A}\right)^2}{2m} + q\hat{\phi} \tag{VI.13}$$

et nous allons maintenant voir que c'est précisément cette expression qu'il convient d'introduire dans l'équation d'évolution (VI.1) si l'on veut que les opérateurs de position et d'impulsion de la particule obéissent formellement aux équations de la mécanique classique, en sorte que, dans la limite où les dimensions du paquet d'onde pourront devenir négligeables, on retrouve le mouvement classique.
Pour cela, calculons les opérateurs $\dot{\hat{x}}$ et $\dot{\hat{\pi}}_x$. On a ici :

$$\begin{aligned}\dot{\hat{x}} &= \frac{i}{\hbar}[\widehat{H},\hat{x}] = \frac{i}{\hbar}\left[\frac{\hat{\pi}^2}{2m},\hat{x}\right] = \frac{\hat{\pi}_x}{m}\\ \dot{\hat{\pi}}_x &= \frac{\partial\hat{\pi}_x}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left[\widehat{H},\hat{\pi}_x\right]\\ &= -\frac{q}{c}\frac{\partial\widehat{A}_x}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left[\frac{\hat{\pi}^2}{2m}+q\hat{\phi},\hat{\pi}_x\right]\\ &= -\frac{q}{c}\frac{\partial\widehat{A}_x}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left\{\frac{1}{2m}([\hat{\pi}_y^2,\hat{\pi}_x]+[\hat{\pi}_z^2,\hat{\pi}_x]) + q[\hat{\phi},\hat{\pi}_x]\right\}\\ &= -\frac{q}{c}\frac{\partial\widehat{A}_x}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left\{\frac{1}{2m}(\hat{\pi}_y[\hat{\pi}_y,\hat{\pi}_x]+[\hat{\pi}_y,\hat{\pi}_x]\hat{\pi}_y+\hat{\pi}_z[\hat{\pi}_z,\hat{\pi}_x]+[\hat{\pi}_z,\hat{\pi}_x]\hat{\pi}_z)\right\} + q\left[\hat{\phi},\frac{\partial}{\partial x}\right]\\ &= -\frac{q}{c}\frac{\partial\widehat{A}_x}{\partial t} + \frac{q}{c}\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{\hat{\pi}_y}{m}\hat{B}_z+\hat{B}_z\frac{\hat{\pi}_y}{m}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{\pi}_z}{m}\hat{B}_z+\hat{B}_z\frac{\hat{\pi}_z}{m}\right)\right\} - q\frac{\partial\hat{\phi}}{\partial x}\end{aligned}$$

---

[2]Au point de vue du formalisme canonique hamiltonien, on montre que π_x, π_y, π_z ne sont plus des variables canoniques, tandis que p_x, p_y, p_z restent les moments canoniques conjugués à x, y, z.

c'est-à-dire

$$\dot{\hat{\vec{r}}} = \frac{\hat{\vec{\pi}}}{m} \tag{VI.14}$$

$$\dot{\hat{\vec{\pi}}} = q\left\{\vec{\varepsilon} + \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{\vec{v}}}{c} \wedge \hat{\vec{B}} - \hat{\vec{B}} \wedge \frac{\hat{\vec{v}}}{c}\right)\right\} \tag{VI.15}$$

en posant, comme Lorentz, $\vec{\varepsilon} = \frac{1}{c}\frac{\partial\hat{\vec{A}}}{\partial t} - grad.\vec{\phi}$.
La première de ces équations est bien la relation usuelle $\vec{\pi} = m\vec{v}$ tandis que la seconde est l'équation du mouvement classique d'une particule soumise à l'action d'un champ électromagnétique décrit par les potentiels Φ et $\vec{A}$.
La force de Lorentz apparaît au second membre sous une forme symétrique, ce qui est évidemment indispensable puisque, en mécanique quantique, $\widehat{\vec{v}}$ et $\widehat{\vec{B}}$ ne commutent pas et que tout opérateur représentant une grandeur physique doit obligatoirement être hermitien.
En résumé, nous voyons que le hamiltonien d'une particule de charge q en interaction avec un champ électromagnétique a pour expression

$$\widehat{H} = \frac{\left(\hat{\vec{p}} - \frac{q}{c}\hat{\vec{A}}\right)^2}{2m} + q\hat{\phi} \tag{VI.16}$$

si l'on néglige l'effet du spin de la particule.
Il se déduit de l'hamiltonien d'une particule libre par la substitution

$$\widehat{H} \to \widehat{H} - q\hat{\phi}$$
$$\hat{\vec{p}} \to \hat{\vec{p}} - \frac{q}{c}\hat{\vec{A}}$$

On comparera avec interêt

$$\widehat{H} = \hat{T} + q\hat{\phi}$$
$$\hat{\vec{p}} = \hat{\vec{\pi}} + \frac{q}{c}\hat{\vec{A}}$$

La première formule signifie que l'énergie totale est la somme des énergies cinétiques et potentielle. On interprète de même $\vec{p}$ comme l'impulsion totale, somme d'une *impulsion cinétique* $\vec{\pi} = m\vec{v}$ et d'une *impulsion potentielle* $\frac{q}{c}\vec{A}$.
Le vecteur potentiel $\hat{\vec{A}}$ est en général une fonction des coordonnées et du temps et donc ne commute pas avec l'opérateur d'impulsion $\hat{\vec{p}}$. On doit donc écrire le hamiltonien (VI.16) sous la forme :

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{q}{2mc}(\hat{\vec{A}}.\hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}}.\hat{\vec{A}}) + \frac{q^2}{2mc^2}\widehat{A}^2 + q\phi$$

Or si $f(\vec{r})$ est une fonction arbitraire de $\vec{r}$, nous savons que

$$[\hat{\vec{p}}, f(\vec{r})] = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} f(\vec{r})$$

d'où

$$[\hat{\vec{p}}, \widehat{\vec{A}}] = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}.\vec{A} = \frac{\hbar}{i} \text{ div } \vec{A}$$

Or comme $\hat{\Phi}$ et $\hat{\vec{A}}$ ne déterminent pas de manière unique les champs $\vec{\varepsilon}$ et $\vec{B}$, nous avons la liberté d'imposer une condition supplémentaire sur le vecteur $\hat{\vec{A}}$. On choisit alors $\hat{\vec{A}}$ tel que div $\vec{A} = 0$. Nous voyons que la condition de Lorentz[3]

$$\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0 \tag{VI.17}$$

impose dans ce cas :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0 \tag{VI.18}$$

Sous ces conditions, $\hat{\vec{p}}$ et $\hat{\vec{A}}$ commutent et le hamiltonien devient maintenant

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{q}{mc}\hat{\vec{A}}.\hat{\vec{p}} + \frac{q^2}{2mc^2}\widehat{A}^2 - \vec{\mathcal{M}}_s.\vec{B} + q\phi \quad , \tag{VI.19}$$

si l'on inclut l'énergie magnétique associée au spin de l'électron. L'expression (VI.19) porte encore le nom de "*Hamiltonien de Pauli*".

VI.2.2 Action d'un champ magnétique constant

Nous nous proposons d'examiner l'action d'un champ magnétique constant sur le mouvement d'un électron libre de charge q. Supposons un champ magnétique $\vec{B}_0$ uniforme défini par le vecteur potentiel

$$\vec{A}_0 = \frac{1}{2}(\vec{B}_0 \wedge \vec{r}) \tag{VI.20}$$

On peut facilement voir que cette forme vérifie bien la définition

$$\vec{B}_0 = \text{rot } \vec{A}_0 \tag{VI.21}$$

[3]Voir cours de Physique théorique 2me candidature.

ainsi que la condition

$$\text{div } \vec{A}_0 = 0 \tag{VI.22}$$

On en déduit :

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{q}{2mc}\vec{B}_0.\vec{L} + \frac{q^2}{8mc^2}(\vec{r} \wedge \vec{B}_0)^2 - \vec{\mathcal{M}}_s.\vec{B} \tag{VI.23}$$

Pour simplifier, supposons que le champ magnétique est dirigé suivant $0z$: $\vec{B}_0$: $(0, 0, B_0)$. On pourra alors représenter le potentiel vecteur de trois manières :

$$\vec{A}_0 \ : (-B_0 y, 0, 0) \tag{VI.24}$$

$$\vec{A}_0 \ : (0, B_0 x, 0) \tag{VI.25}$$

$$\vec{A}_0 \ : \frac{1}{2}(-B_0 y, B_0 x, 0) \tag{VI.26}$$

qu'on appelle respectivement *jauge de Landau* pour les deux premières expressions et *jauge symétrique* pour la dernière. Remarquons que ces trois expressions vérifient bien les relations (VI.20), (VI.21) et (VI.22). L'une ou l'autre de ces jauges sont utilisées suivant la symétrie du problème étudié. Ainsi si l'on s'intéresse au problème d'un atome (d'une impureté dans un solide) dans un champ magnétique, il est commode d'utiliser la jauge symétrique (VI.26). Le hamiltonien s'écrit alors :

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{q}{2mc}B_0(\widehat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \frac{q^2}{8mc^2}B_0^2(x^2 + y^2) + V(r) \tag{VI.27}$$

Le dernier terme quadratique en B_0 représente la "contribution diamagnétique".
Etant très petit par rapport aux contributions linéaires en B_0, il est le plus souvent négligeable[4] pour des champs magnétiques utilisés en pratique.
Il est cependant important pour le calcul de la *susceptibilité diamagnétique*, c'est d'ailleurs pour cette raison que ce terme porte le nom de *contribution diamagnétique*. L'expression (VI.27) est donc bien en accord avec le hamiltonien utilisé au chapitre V lors de l'étude des atomes alcalins en présence d'un champ magnétique.

[4]Voir aussi le chapitre V.

Exercice de compréhension :

Déterminez la susceptibilité paramagnétique et diamagnétique d'un atome hydrogénoïde placé dans un champ magnétique $\vec{B}$: $(0, 0, B)$ (on néglige le spin de l'électron).
Suggestion : La susceptibilité magnétique est définie par les relations[5] $\vec{\mathcal{M}} = \chi\vec{B}$ ou encore $\Delta E = -\frac{1}{2}\chi^2 B^2$ où $\vec{\mathcal{M}}$ est le moment magnétique de l'atome et ΔE la modification de son énergie lorsque celui-ci est soumis à un champ magnétique uniforme d'intensité B.
La modification d'énergie de l'état $\mid n\rangle$ de l'atome vaut alors :

$$\Delta E_n = \langle n \left| \frac{eB\widehat{L}_z}{2m_0 c} + \frac{e^2 B^2}{8m_0 c^2} r^2 \sin^2\theta \right| n\rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\mid \langle n' \mid \frac{eB}{2m_0 c^2}\widehat{L}_z \mid n\rangle \mid^2}{E_n - E_{n'}}$$

Si la population des états satisfait à une distribution de Maxwell-Boltzmann, montrez que

$$\frac{\chi_{\text{param.}}}{\chi_{\text{diamag.}}} = \frac{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0\langle r^2\rangle}}{K_0 T}$$

Que vaut ce rapport à température ambiante ?
Pour l'état fondamental on trouve

$$\chi_{\text{diamag.}} = -\frac{e^2}{6m_0 c^2}\langle 0 \mid r^2 \mid 0\rangle$$

VI.2.3 Invariance de jauge

Nous savons[6] que le champ électromagnétique caractérisé par sa composante électrique

$$\vec{\varepsilon} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \tag{VI.28}$$

et sa composante magnétique

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A} \tag{VI.29}$$

n'est pas modifié si l'on effectue une transformation de "jauge de première espèce"[7]

$$\vec{A'} = \vec{A} + \vec{\nabla} \wedge \tag{VI.30}$$

[5]Notons l'analogie avec la modification de l'énergie $\Delta E = -\frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2$ d'un atome placé dans un champ électrique d'intensité ε qui donne lieu à un moment dipolaire électrique $\vec{P} = \alpha\vec{\varepsilon}$.
[6]Voir cours d'Electromagnétisme.
[7]encore appelée transformation locale.

$$\phi' = \phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \wedge}{\partial t} \tag{VI.31}$$

où $\wedge$ est une fonction arbitraire des coordonnées et du temps[8]. Par ailleurs,

$$H = \frac{\left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2}{2m} + q\phi \tag{VI.32}$$

A première vue, il pourrait donc apparaître paradoxal que le hamiltonien et, par conséquent, l'équation de Schrödinger, aussi bien que celles de Hamilton, fassent intervenir les potentiels, qui ne sont pas univoquement déterminés, plutôt que le champ électromagnétique lui-même, qui seul fixe la force de Lorentz et, de ce fait, le mouvement. Cependant, on vérifie aisément que les prédictions physiques, c.-à-d. les observables, sont bien indépendantes de la transformation de jauge. En effet, en mécanique quantique, on associe à la **transformation de jauge de première espèce**, une transformation unitaire qui agit sur le vecteur d'état tel que

$$\mid \Psi' \rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{q}{c}\wedge} \mid \Psi \rangle \tag{VI.33}$$

encore appelée **transformation de jauge de seconde espèce**. En tenant compte de cette seconde transformation, on voit directement que la valeur moyenne de la position $\hat{\vec{r}}$

$$\langle \Psi' \mid \vec{r} \mid \Psi' \rangle = \langle \Psi \mid \vec{r} \mid \Psi \rangle \tag{VI.34}$$

et de l'impulsion cinétique[9]

$$\langle \Psi' \left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}'\right) \mid \Psi' \rangle = \langle \Psi \left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}\right) \mid \Psi \rangle \tag{VI.35}$$

sont invariants lors de la transformation de jauge, ainsi que la norme

$$\langle \Psi' \mid \Psi' \rangle = \langle \Psi \mid \Psi \rangle \tag{VI.36}$$

[8]Comme on désire très souvent garder la condition de Lorentz

$$\text{div}\,\vec{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0,\ \text{div}\,\vec{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial \phi'}{\partial t} = 0,$$

on impose la condition $\Box\wedge = 0$ où $\Box$ est le d'Alembertien.

[9]qui déterminent la trajectoire de la particule.

Les relations (VI.34 et VI.36) sont évidentes puisque l'opérateur $e^{\frac{i}{\hbar}\frac{q}{c}\wedge}$ est unitaire et $\wedge$ ne dépend que de $x,\ y,\ z$ et t. Par ailleurs, le membre de gauche de la relation (VI.35) peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned}\langle\Psi' \mid \vec{p}-\frac{q}{c}\vec{A}' \mid \Psi'\rangle &= \langle\Psi \mid e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{q}{c}\wedge}\vec{p}\, e^{\frac{i}{\hbar}\frac{q}{c}\wedge} \mid \Psi\rangle - \frac{q}{c}\langle\Psi \mid \vec{A}+\vec{\nabla}\wedge \mid \Psi\rangle \\ &= \langle\Psi \mid \left(\vec{p}+\frac{q}{c}\vec{\nabla}\wedge\right) \mid \Psi\rangle - \frac{q}{c}\langle\Psi \mid \vec{A}+\vec{\nabla}\wedge \mid \Psi\rangle \\ &= \langle\Psi \mid \left(\vec{p}-\frac{q}{c}\vec{A}\right) \mid \Psi\rangle\end{aligned}$$

et qui montre clairement que la grandeur non physique $\vec{p}$ est affectée par la transformation de jauge[10] :

$$\hat{\vec{p'}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{q}{c}\wedge}\hat{\vec{p}}\, e^{\frac{i}{\hbar}\frac{q}{c}\wedge} = \vec{p}+\frac{q}{c}\vec{\nabla}\wedge \qquad \text{(VI.37)}$$

Ainsi, l'équation d'évolution

$$-\frac{i}{\hbar}\frac{d}{dt} \mid \Psi(t)\rangle = \left\{\frac{\left(\vec{p}-\frac{q}{c}\vec{A}\right)^2}{2m}+q\phi\right\} \mid \Psi(t)\rangle \qquad \text{(VI.38)}$$

devient après la transformation de jauge

$$-\frac{i}{\hbar}\frac{d}{dt} \mid \Psi'(t)\rangle = \left\{\frac{\left(\vec{p}-\frac{q}{c}\vec{A}'\right)^2}{2m}+q\phi'\right\} \mid \Psi'(t)\rangle \qquad \text{(VI.39)}$$

avec

[10] De même, lorsque $\wedge$ dépend du temps, la quatrième composante du quadrivecteur espace-temps :

$$\hat{p}_0 = -\frac{\hbar}{i}\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}$$

devient

$$\begin{aligned}\hat{p}_0' &= e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{q}{c}\wedge}\hat{p}_0\, e^{\frac{i}{\hbar}\frac{q}{c}\wedge} \\ &= \vec{p}_0 - \frac{q}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\end{aligned}$$

et

$$\hat{p}_0' - \frac{q}{c}\phi' = \hat{p}_0 - \frac{q}{c}\phi$$

$$\mid \Psi'(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\frac{q}{c}\wedge} \mid \Psi(t)\rangle \tag{VI.40}$$

Il en résulte l'invariance de celle-ci lors de la transformation.

Exercices de compréhension :

1. Montrez qu'en présence d'un champ électromagnétique, la densité de courant de probabilité associée à une particule de charge q vaut

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{m} Im\{\Psi^* \nabla \Psi\} - \frac{q}{mc}\vec{A} \mid \Psi \mid^2$$

2. On suppose un champ magnétique constant suivant $0z$: $\vec{B}_0$: $(0, 0, B_0)$. Montrez que le passage de la jauge symétrique

$$\vec{A} : \ \frac{B_0}{2} \quad (-y, x, 0)$$

vers la jauge de Landau $\vec{A}$: $B_0(0, x, 0)$ est obtenu en choisissant $\wedge = \frac{B_0}{2} x.y$.

VI.3 *Perturbations non stationnaires*

VI.3.1 Règle d'or de Fermi

Considérons un système quantique décrit par le hamiltonien

$$\widehat{H} + \widehat{H}_0 + \widehat{H}'(t) \tag{VI.41}$$

où la partie perturbative $\widehat{H}'(t)$ ($\langle \widehat{H}'(t)\rangle \ll \langle \widehat{H}_0\rangle$) dépend maintenant du temps.
Contrairement à la méthode de perturbation dans le cas stationnaire[11] nous devons cette fois chercher une solution de l'équation d'évolution (on se place dans la représentation $\vec{r}$) :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \widehat{H}\Psi(\vec{r}, t) \tag{VI.42}$$

[11] Voir paragraphe III.12.

En développant les $\Psi(\vec{r}, t)$ en série sur un ensemble complet et orthonormé (ONC) de fonctions connues. L'ensemble(discret)[12] des fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé $\widehat{H}_0$:

$$\Psi_n^{(0)}(\vec{r}, t) = \varphi_n(\vec{r})\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \tag{VI.43}$$

s'y prête particulièrement bien.
Les coefficients du développement dépendront du temps dans ce cas. D'où[13]

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}, t) &= \sum_n\ a_n(t)\ \Psi_n^{(0)}(\vec{r}, t) \\ &= \sum_n\ a_n(t)\ \varphi_n(\vec{r})\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^{(0)} t} \end{aligned} \tag{VI.44}$$

où n désigne un indice qui spécifie l'état stationnaire non perturbé :

$$\widehat{H}_0 \varphi_n(\vec{r}) = E_n^{(0)} \varphi_n(\vec{r}) \tag{VI.45}$$

Notons que les coefficients $a_n(t)$ sont associés à la probabilité

$$P_n = \mid a_n(t) \mid^2 = \mid \langle \varphi_n(\vec{r}) \mid \Psi(\vec{r}, t) \rangle \mid^2 \tag{VI.46}$$

de trouver le système pertubé au temps t dans l'état stationnaire $\varphi_n(\vec{r})$.
En substituant la série (VI.44) dans l'équation d'évolution, il vient

$$\sum_n (i\hbar \dot{a}_n(t) + E_n^{(0)} a_n(t))\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^{(0)} t} \varphi_n(\vec{r}) = \sum_n (\widehat{H}_0 + \widehat{H}') a_n(t)\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_n^{(0)} t} \varphi_n(\vec{r}) \tag{VI.47}$$

Multiplions cette relation par $\varphi_j^*(\vec{r})$ et intégrons sur l'espace. La relation (VI.45) et l'orthonormalisation des $\varphi_n(\vec{r})$ conduisent alors à l'expression :

$$\dot{a}_j(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) \langle \varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \varphi_n \rangle e^{i\omega_{jn} t} \tag{VI.48}$$

où nous avons défini le fréquence angulaire

$$\omega_{jn} = \frac{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar} \tag{VI.49}$$

[12]Le cas d'un spectre continu se traîte de façon tout à fait analogue en remplaçant les sommes par des intégrales et les symboles de Kronecker par des fonctions δ.

[13]Pour la simplicité de l'écriture, nous n'avons pas inclu le spin ; cette généralisation étant immédiate.

Le système d'équations (VI.48) est l'équivalent de l'équation d'évolution où l'énergie non perturbée n'intervient plus à cause de la base utilisée[14]. On peut encore écrire en intégrant de 0 à t

$$a_j(t) = a_j^{(0)} + \frac{1}{i\hbar}\sum_n \left\{ \int_0^t a_n(t')\ e^{i\omega_{jn}t'} \langle \varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \varphi_n \rangle dt' \right\} \tag{VI.50}$$

les constantes d'intégration étant déterminées par les conditions initiales en $t = 0$.
Malheureusement, une solution exacte de (VI.50) ne peut être obtenue et nous devons chercher une solution approchée. Or nous savons que la quantité $\langle \varphi_j \mid H' \mid \varphi_n \rangle$ est une petite perturbation par rapport au problème non perturbé et il est donc raisonnable de conclure que $a_n(t')$ varie très peu au cours du temps. Supposons qu'à l'instant initial le système se trouve dans l'état stationnaire $\varphi_i(\vec{r})$, c.à.d. $a_i(0) = 1$ et $a_n(t') = a_n^{(0)} = 0$ pour $n \neq i$. Il en résulte :

$$a_i(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle \varphi_i \mid \widehat{H}' \mid \varphi_i \rangle dt' \tag{VI.51}$$

et

$$a_j(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle \varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \varphi_i \rangle dt' \tag{VI.52}$$

pour $j \neq i$

VI.3.2 Perturbation indépendante du temps

Dans le cas d'une perturbation constante appliquée en $t = 0$, l'intégration est immédiate et

$$a_i(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar}\langle \varphi_i \mid \widehat{H}' \mid \varphi_i \rangle t \tag{VI.53}$$

$$a_j(t) = \frac{\langle \varphi_i \mid \widehat{H}' \mid \varphi_i \rangle}{\hbar\omega_{ji}}(1 - e^{i\omega_{ji}t}) \tag{VI.54}$$

pour $j \neq i$
La probabilité de trouver le système dans l'état $\mid \varphi_j \rangle$ à l'instant t, c.-à-.d. la probabilité de transition de l'état initial $\mid \varphi_i \rangle$ vers l'état final $\mid \varphi_j \rangle$ est alors donnée par

$$P_{i\to j} = \mid a_j(t) \mid^2 = \frac{4}{\hbar^2} \mid \langle \varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \varphi_i \rangle \mid^2 \frac{\sin^2(\frac{1}{2}\omega_{ji}t)}{\omega_{ji}^2}$$

[14]Notons que nous travaillons effectivement dans la représentation d'interaction.

ou encore

$$P_{i\to j} = \left| \frac{2\langle \varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \varphi_i \rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}} \right|^2 \sin^2 \left[\frac{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})t}{2\hbar} \right] \tag{VI.55}$$

La figure VI.1 montre le diagramme bien connu de la fonction

$$F(t, \omega_{ji}) = \frac{2\sin^2\left(\frac{\omega_{ji}}{2}t\right)}{\omega_{ji}^2}$$

en fonction de la fréquence angulaire de Bohr ω_{ji}, pour t fixe.

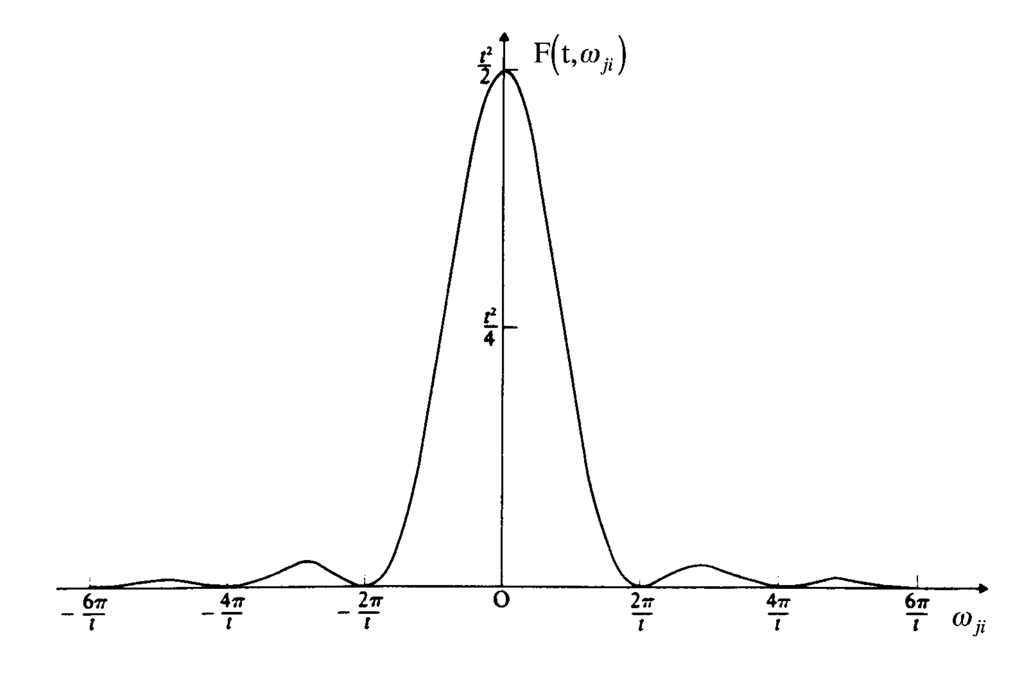


Figure VI.1 :*Fonction de probabilité de largeur* $\frac{4\pi}{t}$

Nous voyons donc que la probabilité $P_{i\to j}$ oscille à la fréquence $\frac{\omega_{ji}}{2}$. Pour t très grand elle se rapproche d'une fonction delta ($\delta(\omega_{ji})$). La probabilité ne sera donc notable que pour

$$\mid \omega_{ji} t \mid \leq 2\pi \tag{VI.56}$$

c'est-à-dire

$$\mid E_j - E_i \mid \leq \frac{h}{t} \tag{VI.57}$$

La conservation de l'énergie lors de ces transitions est donc assurée dans les limites des incertitudes quantiques

$$\Delta E.\Delta t \leq h \tag{VI.58}$$

En d'autres termes, lorsqu'une transition s'opère en un intervalle de temps Δt, elle peut conduire à un état final $\mid \varphi_f\rangle$ d'énergie E_f qui diffère de $E_i(0)$ par la quantité $\Delta E = \frac{h}{\Delta t}$. La probabilité de transition totale entre l'état initial $\mid \varphi_i\rangle$ et l'état final $\mid \varphi_f\rangle$ est alors donnée par

$$P_{i\to f} = \sum_j P_{i\to j}$$

Cette sommation étant très serrée, nous remplaçons la sommation par une intégrale. Si $\rho(E)$ est la densité d'état (nombre d'états par unité d'énergie), on a

$$P_{i\to f} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mid a_j(t) \mid^2 \rho(E_j^{(0)}) dE_j^{(0)}$$

ou encore

$$P_{i\to f} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{2\langle\varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \varphi_i\rangle}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}} \right|^2 \sin^2\left[\frac{1}{2\hbar}(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})t\right] \rho(E_j^{(0)}) dE_j^{(0)}$$

Posons

$$x = \frac{1}{2\hbar}\left(E_j^{(0)} - E_i^{(0)}\right) t$$

On en déduit

$$P_{i\to f} \simeq \frac{2t}{\hbar} \mid \langle\varphi_f \mid \widehat{H}' \mid \varphi_i\rangle \mid^2 \rho(E_f) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx$$

ou encore

$$P_{i\to f} = \left\{\frac{2\pi}{\hbar} \mid \langle\varphi_f \mid \widehat{H}' \mid \varphi_i\rangle \mid^2 \rho(E_f)\right\} t \tag{VI.59}$$

ce qui montre que la probabilité de transition totale d'un état initial $\mid \varphi_i\rangle$ vers un état final $\mid \varphi_f\rangle$ est directement proportionnelle au temps pendant lequel la perturbation agit sur le système. Ceci était prévisible car $P_{i\to f}$ est pratiquement proportionnel à l'aire en-dessous du pic principal de la figure VI.1 (c'est-à-dire à $\frac{t^2}{4}.\frac{4\pi}{t} = \pi t$).
Précisons que nous avons admis ici que $\rho(E_j)$ et $\langle\varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \ i\rangle$ varient peu en fonction de E_j dans le domaine autour de E_f, où la probabilité de transition est importante. La probabilité de transition totale par unité de temps vaut alors

$$W_{i\to f} = \frac{dP_{i\to f}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \mid \langle\varphi_f \mid \widehat{H}' \mid \varphi_i\rangle \mid^2 \rho(E_f) \tag{VI.60}$$

Cette expression a reçu le nom de *règle d'or de Fermi*[15].

[15]E. Fermi, Nuclear Physics, Univ. of Chicago Press (1950), p.142.

VI.3.3 Perturbation dépendant du temps

Considérons maintenant une interaction harmonique de la forme

$$\widehat{H}' = 2\widehat{H}_1 \cos \omega t = \widehat{H}_1 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \tag{VI.61}$$

C'est un modèle important pour la plupart des processus d'interaction entre un champ électromagnétique et la matière (atome, molécule, solide, etc.). Nous ne spécifierons donc pas la forme détaillée de l'interaction $\widehat{H}_1$ qui ne dépend pas du temps.
Si nous introduisons ce terme dans l'expression (VI.51), nous pouvons à nouveau effectuer l'intégrale sur le temps et l'on obtient

$$\begin{aligned} a_j(t) &= -\frac{i}{\hbar}\int_0^t \langle \varphi_j \mid \widehat{H}_1 \mid \varphi_i \rangle \{ e^{i(\omega_{ji}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{ji}-\omega)t'} \} dt' \\ &= -\langle \varphi_j \mid \widehat{H}'_1 \mid \varphi_i \rangle \left\{ \frac{e^{i(\omega_{ji}+\omega)t} - 1}{\hbar(\omega_{ji}+\omega)} + \frac{e^{i(\omega_{ji}-\omega t} - 1}{\hbar(\omega_{ji}-\omega)} \right\} \end{aligned}$$

– Lorsque $\omega \simeq -\omega_{ji}$ ou encore $\hbar\omega \simeq E_i^{(0)} - E_j^{(0)}$, le premier terme est dominant. Un photon d'énergie $\hbar\omega$ induit une transition d'un état d'énergie $E_i^{(0)}$ vers un état d'énergie $E_j^{(0)} < E_i^{(0)}$. C'est le phénomène d'*émission stimulée*, schématisée par la figure VI.2.

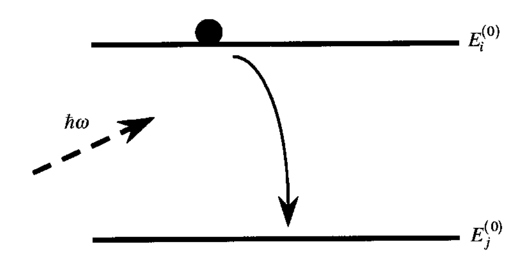


Figure VI.2 :*Emission stimulée par le photon d'énergie $\hbar\omega$.*

– De la même manière, le second terme devient dominant lorsque $\omega = \omega_{ij}$ ou encore

$$E_j^{(0)} > E_i^{(0)}$$

C'est le processus d'*absorption résonnant* : un photon d'énergie $\hbar\omega$ excite le système vers un niveau d'énergie plus élevé (cf. fig. VI.3).

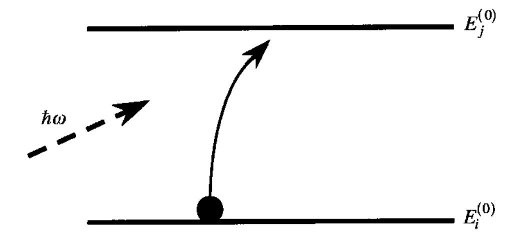


Figure VI.3 :*Phénomène d'absorption.*

Pour des valeurs de ω qui ne sont pas proches de $\pm\omega_{ji}$ les deux termes deviennent négligeables et pour $\omega = 0$ on retombe sur le cas d'une perturbation constante.
Comme seulement un des termes peut devenir important à la fois (soit le phénomène d'émission, soit le phénomène d'absorption), on peut écrire la probabilité de transition

$$P_{i\to j} = \mid a_j(t) \mid^2 = \left| \frac{2\langle \varphi_j \mid \vec{H}_1 \mid \varphi_i \rangle}{\hbar(\omega_{ji} \mp \omega)} \right|^2 \sin^2 \left[\frac{(\omega_{ji} \mp \omega)t}{2} \right] \tag{VI.62}$$

où les signes $-$ et $+$ correspondent respectivement à l'*absorption résonnante* et à l'*émission stimulée*. Tout comme pour une perturbation constante, cette fonction présente un pic très étroit en $\omega = \pm\omega_{ji}$ et si $t \to \infty$ elle approche une fonction delta de Dirac :

$$\lim_{t\to\infty} \left\{ \frac{1}{\pi t} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{ji} \mp \omega)t\right]}{(\frac{\omega_{ji} \mp \omega}{2})^2} \right\} \simeq \delta \left[\frac{\omega_{ji} \mp \omega}{2} \right] = 2\hbar\delta(E_j^{(0)} - E_i^{(0)} \mp E) \tag{VI.63}$$

$E = \hbar\omega$ étant l'énergie du photon incident.
La probabilité de transition par unité de temps vaut alors

$$W_{i\to j} = \frac{2\pi}{\hbar} \mid \langle \varphi_j \mid \widehat{H}_1' \mid \varphi_i \rangle \mid^2 \delta(E_j^{(0)} - E_i^{(0)} \mp E) \tag{VI.64}$$

A nouveau, si l'on tient compte du fait que la fréquence de l'onde électromagnétique n'est pas exactement ω (mais $\omega \pm \Delta\omega$) et qu'un grand nombre d'états finaux peuvent contribuer comme le montre la figure VI.4. Il vient :

$$W_{i\to f} = \sum_j W_{i\to j} = \frac{2\pi}{\hbar} \mid \langle \varphi_f \mid \widehat{H}_1' \mid \varphi_i \rangle \mid^2 \rho(E_f) \tag{VI.65}$$

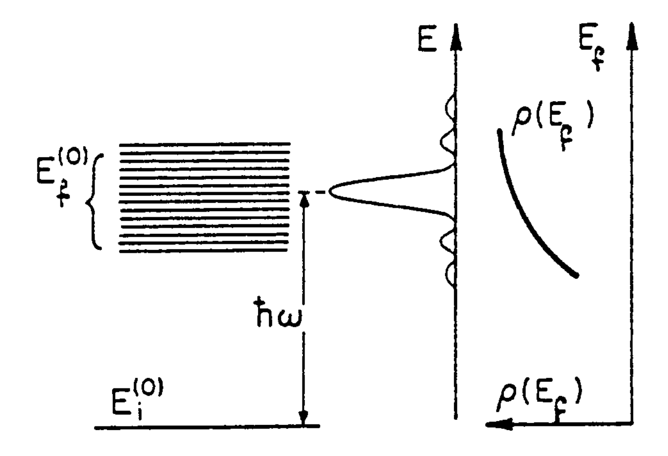


Figure VI.4 :*Bande d'états finaux accessibles.*

VI.4 *Le rayonnement dipolaire*

Nous avons vu que le hamiltonien d'un atome d'hydrogène soumis à une onde électromagnétique était donné par

$$\begin{aligned}\widehat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V(r) + \frac{|\,e\,|}{m_0 c}\vec{p}\,.\,\vec{A}(\vec{r},t) + \frac{|\,e\,|^2}{2m_0c^2}A^2 \\ &= \widehat{H}_0 + \widehat{H}' \end{aligned} \tag{VI.66}$$

Pour des faibles intensités du champ électromagnétique[16], on peut négliger le terme en A^2. La perturbation due au champ électromagnétique s'écrit dès lors

$$\widehat{H}' = \left(\frac{|\,e\,|}{m_0 c}\right)\vec{p}\,.\,\vec{A}(\vec{r},t) \tag{VI.67}$$

Discutons d'abord la dépendence en $\vec{r}$ du vecteur potentiel. Nous savons que loin de la source celui-ci se comporte comme une onde plane :

$$\vec{A}(\vec{R}) = \vec{A}_0\ e^{i\vec{k}.\vec{R}} \tag{VI.68}$$

schématisé par la figure VI.5, qui montre un atome d'hydrogène situé à une distance $\vec{R}_0$ de la source de l'onde électromagnétique.

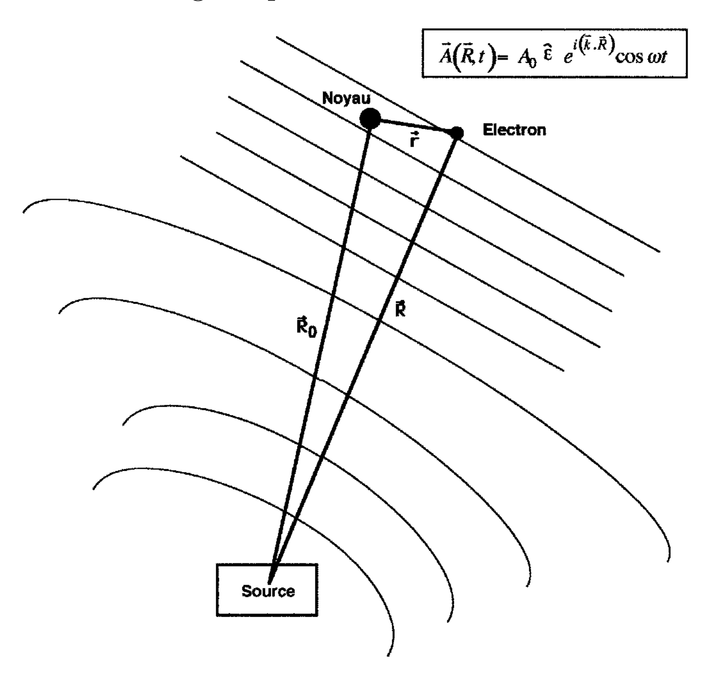


Figure VI.5 : *Un atome d'hydrogène en interaction avec une onde électromagnétique (source).*

[16]Par contre à très haute intensité ainsi que dans certains processus de diffusion (diffusion Rayleigh, Thomson ou Compton) ce terme peut intervenir au 1er ordre de perturbation lors des processus à deux photons.

Nous considérons l'interaction entre l'électron situé à la distance $\vec{r}$ du noyau et le vecteur $A(\vec{R})$ représentant l'onde électromagnétique. Il vient :

$$\begin{aligned}\vec{A}(\vec{R}) &= \vec{A}_0\ e^{i\vec{k}(\vec{R}_0+\vec{r})} \\ &= \vec{A}_0\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}\left[1+\frac{i\vec{k}\vec{r}}{1!}+\frac{i\vec{k}\vec{r}}{2!}+\cdots\right]\end{aligned} \tag{VI.69}$$

L'approximation dipolaire consiste à négliger tous les termes entre crochets sauf le premier. C'est la contribution la plus importante car les longueurs d'ondes habituellement utilisées en spectroscopie s'étendent de l'ultraviolet vers le visible et l'infrarouge, c'est-à-dire

$$\lambda \geq 10^3 \mathring{A}$$

Or, $\langle r\rangle \sim 20\mathring{A}$ dans le cas d'une impureté hydrogénoïde en état solide, $\langle r\rangle = a_0 \sim 0,5\mathring{A}$ dans le cas d'un atome. On a alors pour le deuxième terme :

$$\mid \vec{k}.\vec{r} \mid \sim \frac{2\pi}{10^3}.20 \sim 10^{-2}$$

Dès lors, dans cette approximation, $\vec{A}$ ne dépendra pas de $\vec{r}$ et l'on écrira

$$A(\vec{r}) \simeq \vec{A}_0\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}$$

Il en résulte que

$$A(\vec{r},t) = \vec{A}_0\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}\cos\omega t \tag{VI.70}$$

et le terme d'interaction devient :

$$\begin{aligned}\widehat{H}' &= \frac{\mid e\mid}{m_0 c}\vec{p}\ .\ \vec{A}_0\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}\frac{(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})}{2} \\ \widehat{H}' &= \widehat{H}_1(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})\end{aligned} \tag{VI.71}$$

avec

$$\widehat{H}_1 = \frac{\mid e\mid}{2m_0 c}\vec{p}\ .\ \vec{A}_0\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0} \tag{VI.72}$$

En vue d'obtenir des renseignements sur les propriétés optiques, nous devons maintenant évaluer la probabilité de transition (VI.65) connaissant la forme de l'interaction $\widehat{H}'$. Nous savons que le plan de polarisation de l'onde est perpendiculaire à sa direction de propagation d'où $\vec{A}_0.\vec{k} = 0$. Pour la facilité du calcul, supposons d'abord que l'onde électromagnétique est polarisée suivant $0x$. Dans ce cas, $\vec{p}.\vec{A}_0 = \hat{p}_x.\hat{\varepsilon}_x\ A_0$ où $\hat{\varepsilon}_x$ est un vecteur unitaire caractérisant la polarisation de l'onde électromagnétique.

En notations de Dirac, il vient alors :

$$| \langle j \mid \widehat{H}_1 \mid i \rangle |^2 = \left(\frac{| e | A_0}{2m_0 c} \right)^2 | \langle j \mid \hat{p}_x . \hat{\varepsilon}_x \mid i \rangle |^2 \tag{VI.73}$$

Or

$$\hat{p}_x = m_0 \hat{\dot{x}} = \frac{i m_0}{\hbar} [\widehat{H}_0, \hat{x}] \tag{VI.74}$$

d'où

$$\begin{aligned} | \langle j \mid \widehat{H}_1 \mid i \rangle |^2 &= \left(\frac{| e | A_0}{2m_0 c} \frac{m_0}{\hbar} \right)^2 (E_j^{(0)} - E_i^{(0)})^2 \, | \langle j \mid x \mid i \rangle |^2 \\ &= \left(\frac{A_0 \omega_{ji}}{2c} \right)^2 | \langle j \mid ex \mid i \rangle |^2 \end{aligned}$$

avec $\omega_{ji} = \frac{E_j^0 - E_i^0}{\hbar}$
La probabilité de transition par unité de temps s'écrit donc[17] dans ce cas :

$$W_{i \to j} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{| A_0 |^2}{4c^2} \omega^2 \, | \langle j \mid ex \mid i \rangle |^2 \, \delta(\omega_{ji} \mp \omega) \tag{VI.75}$$

où nous avons tenu compte de la condition de résonnance

$$\omega = \omega_{ji}$$

Or la densité énergétique du rayonnement vaut[18]

$$\rho(\omega) = \frac{\langle \varepsilon_0^2 \rangle}{8\pi} = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \langle A_0^2 \rangle \tag{VI.76}$$

D'où

$$W_{i \to j} = \frac{4\pi^2}{\hbar} \rho(\omega) \, | \langle j \mid \mathcal{P}_x \mid i \rangle |^2 \, \delta(\hbar\omega_{ji} \mp \hbar\omega) \tag{VI.77}$$

où $\hat{\mathcal{P}}_x$ est la composante x du dipôle électrique

$$\widehat{\vec{\mathcal{P}}} = -e \hat{\vec{r}} \tag{VI.78}$$

Lorsque l'onde électromagnétique n'est pas polarisée[19], la valeur moyenne $\cos^2 \theta$ sur l'angle solide fournit un facteur $\frac{1}{3}$ et

$$W_{j \to i} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \rho(\omega) \, | \langle j \mid \vec{\mathcal{P}} \mid i \rangle |^2 \, \delta(\hbar\omega_{ji} \mp \hbar\omega) \tag{VI.79}$$

---

[17] Notons que le terme $e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}$ disparaît avec son complexe conjugué.

[18] Dans un milieu d'indice de réfraction n on a : $\vec{\varepsilon} = -\frac{n\omega}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ et par conséquent $\rho(\omega) = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{m\omega}{c} \right) \langle A_0^2 \rangle$.

[19] θ étant l'angle entre le vecteur de polarisation $\vec{\varepsilon}$ et $\vec{r}$, on a : $| \vec{\varepsilon}.\vec{r} |^2 = | \vec{r} | . \cos^2 \theta$ où $| \langle j \mid \hat{\varepsilon} \vec{r} \mid i \rangle |^2 = | \langle j \mid x \mid i \rangle |^2 + | \langle j \mid y \mid i \rangle |^2 + | \langle j \mid z \mid i \rangle |^2$.

VI.5 *Corrections multipolaires*

La contribution dipolaire électrique (absorption dipolaire électrique ou rayonnement dipolaire électrique) que nous venons de décrire, est la plus importante. Cependant, des transitions magnétiques ou multipolaires électriques peuvent se manifester et être mesurées dans des conditions expérimentales particulières.
Par exemple, l'origine des contributions dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques résultent du développement de l'interaction :

$$H' = \frac{|e|}{m_0 c}\vec{A}.\vec{p} - \vec{M}_s.\vec{B} \tag{VI.80}$$

qui comporte également la contribution magnétique de Pauli.
En incluant le deuxième terme du développement de $\vec{A}(\vec{R})$, on a successivement :

$$\begin{aligned} H' &= \frac{|e|}{m_0 c}A_0\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}(\hat{\varepsilon} + i\vec{k}.\vec{r}\hat{\varepsilon} + \cdots)\vec{p} + \frac{|e|}{2m_0 c}2\vec{S}.\vec{B} \\ &\simeq \frac{|e|}{m_0 c}A_0\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}[\hat{\varepsilon} + \frac{i}{2}(\vec{k}\vec{r}\hat{\varepsilon}\vec{p} + \vec{k}\vec{p}\hat{\varepsilon}\vec{r}) + \frac{i}{2}(\vec{k}\vec{r}\hat{\varepsilon}\vec{p} - \vec{k}\vec{p}\hat{\varepsilon}\vec{r})]\vec{p} + \frac{|e|}{m_0 c}\vec{S}.\vec{B} \end{aligned}$$

ou encore

$$H' \simeq H'_{\text{dip. élec.}} + H'_{\text{quad. élec.}} + H'_{\text{dip. mag.}} \tag{VI.81}$$

avec

$$H'_{\text{dip. élec.}} = \frac{|e|}{m_0 c}A_0\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}\ \hat{\varepsilon}.\vec{p} \quad , \tag{VI.82a}$$

$$H'_{\text{quad. élec.}} = \frac{i|e|A_0}{2m_0 c}\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}\ \vec{k}(\vec{r}\hat{\varepsilon}\vec{p} + \vec{p}\hat{\varepsilon}\vec{r}) \quad , \tag{VI.82b}$$

et

$$H'_{\text{dip.}} = \frac{i|e|A_0}{2m_0 c}\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}\ (\vec{k}\wedge\hat{\varepsilon})(\vec{r}\wedge\vec{p}) + \frac{|e|}{2m_0 c}\vec{S}.\vec{B} \tag{VI.82c}$$

Or

$$\vec{B} = \vec{\nabla}\wedge\vec{A} = i(\vec{k}\wedge\hat{\varepsilon})A_0\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}$$

d'où, la contribution dipolaire magnétique s'écrit encore

$$H'_{\text{dip. mag.}} = \frac{|e|}{2m_0 c}(\vec{L} + 2\vec{S})\vec{B} \tag{VI.83}$$

VI.6 *Expression quantique des coefficients d'Einstein pour l'absorption, l'émission spontanée et l'emission stimulée d'un photon*

Rappelons brièvement le raisonnement d'Einstein pour l'étude des transitions radiatives d'un système quantique (atome) en équilibre avec le rayonnement qui est caracterisé par une densité énergétique $\rho(\omega)$. Si n_i est le nombre d'atomes dans l'état E_i et n_j le nombre d'atomes dans l'état E_j, il peut y avoir soit absorption d'un quantum $\hbar\omega = \hbar\omega_{ij}$, émission spontanée d'un quantum $\hbar\omega_{ij}$ ou encore une émission stimulée d'un quantum $\hbar\omega_{ij}$, comme le montre la figure VI.6.

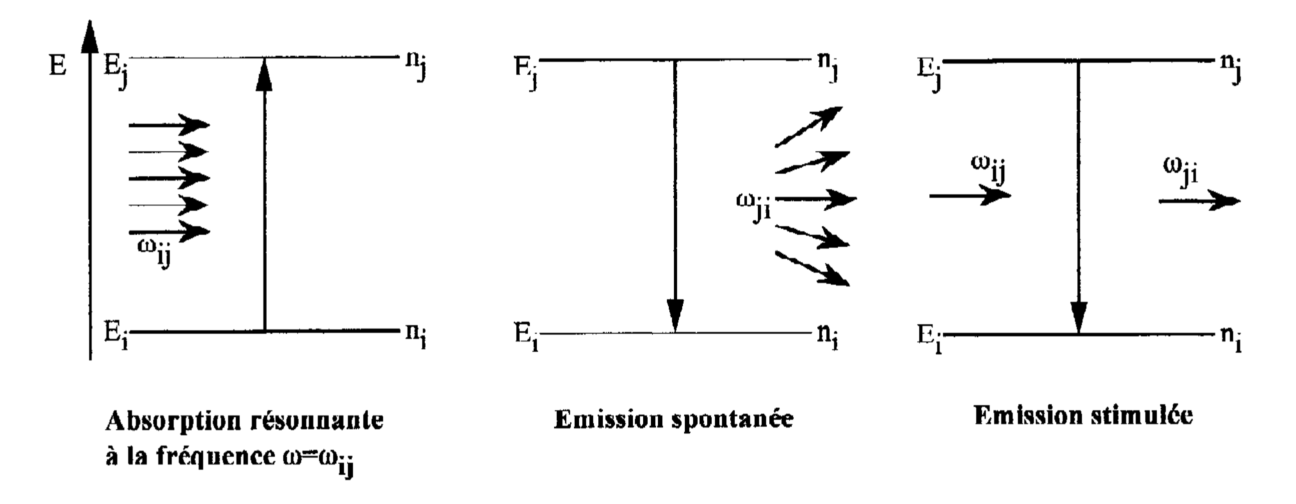


Figure VI.6 :*Phénomènes d'absorption, d'émission spontanée et d'émission stimulée.*

Einstein admet qu'à l'équilibre thermodynamique, la probabilité de transition associée au phénomène d'absorption résonnante (transition de l'état fondamental E_i vers l'état excité E_j) est égale à celle correspondant à l'émission (transition de l'état excité E_j vers l'état fondamental E_i), c.-à-d. :

$$B_{ij}\rho(\omega)n_i = (A_{ji} + B_{ji}\rho(\omega))n_j \tag{VI.84}$$

où $B_{ij}\rho(\omega)$ est la probabilité d'absorption d'un photon, A_{ji} la probabilité d'émission spontanée d'un photon et $W_{ji} = B_{ji}\rho(\omega)$ la probabilité d'émission stimulée d'un photon. A l'équilibre n_i et n_j étant donnés par la distribution de Boltzmann, on a

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j}\frac{e^{-\frac{E_i}{KT}}}{e^{-\frac{E_j}{KT}}} = \frac{g_i}{g_j}e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} \equiv \frac{A_{ji} + B_{ji}\rho(\omega)}{B_{ij}\rho(\omega)} \tag{VI.85}$$

avec $\hbar\omega = E_j - E_i$.

Ici g_i est la dégénérescence de l'état i et g_j celle de l'état j. Il en résulte [20] de (VI.85)

$$\rho(\omega) = \frac{g_j A_{ji}}{g_i B_{ij}\; e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - B_{ji} g_j} \tag{VI.86}$$

En identifiant l'expression (VI.86) à la distribution de Planck, on obtient[21]

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{\frac{A_{ji}}{B_{ji}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}-1}}d\omega \equiv \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\frac{d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}-1}}$$

où nous avons posé :

$$g_i B_{ji} = g_i B_{ij} \tag{VI.87}$$

c.-à-d. :

$$A_{ji} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{ji} \tag{VI.88}$$

Or, comme $W_{ji} = B_{ji}\rho(\omega)$, les coefficients d'Einstein $B_{ji},\ B_{ij}$ et A_{ji} peuvent être exprimés en fonction des éléments de matrice du moment dipolaire électrique.
Nous constatons donc qu'une expression quantique du coefficient A_{ji} peut être obtenue en s'appuyant sur les relations d'Einstein. Un traitement direct nécessiterait la quantification du champ électro-magnétique.
Ainsi, si la seule probabilité de désexcitation, à partir de l'état j, est la transition $j \to i$, alors A_{ji} (probabilité de transition associée à l'émission spontanée) est l'inverse du temps de vie moyenne des atomes dans l'état j. On a dès lors, en tenant compte de (VI.88), :

$$A_{ji} = \frac{4}{3}\frac{\omega^3}{c^3} \mid \langle j \mid \vec{\mathcal{P}} \mid i\rangle \mid^2 \delta(E_{ji} - \hbar\omega) \tag{VI.89}$$

La probabilité de transition totale vaut donc :

$$A_j = \frac{4}{3}\left(\frac{\omega}{c}\right)^3 \int d\omega \mid \langle j \mid \vec{\mathcal{P}} \mid i\rangle \mid^2 \frac{1}{\hbar}\delta(\omega_{ji} - \omega) \tag{VI.90}$$

[20] En fait, le principe de microréversibilité impose $g_j B_{ji} = g_i B_{ij}$.

[21] Voir chapitre I et cours de Mécanique statistique :
$\rho(\omega)d\omega = \hbar\omega\frac{g(\omega)d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}}-1}$
Or à 3 dimensions la densité de vecteur d'onde est donnée par $g(k) = (2)\frac{4\pi}{(2\pi)^3}k^2dk$ $(V = 1)$. Par ailleurs, dans le cas des photons $\omega = ck$ d'où $g(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}d\omega$.

dont on déduit l'expression du temps de vie

$$\tau_j = A_j^{-1} = \frac{3}{4}\frac{\hbar c^3}{\omega_{ji}^3}\left\{| \langle j \mid \vec{\mathcal{P}} \mid i\rangle |^2\right\}^{-1} \tag{VI.91}$$

ou encore

$$\tau_j = \frac{3}{4}\alpha_0 \frac{c^2}{\omega_{ji}^3}\left\{| \langle j \mid \vec{r} \mid i\rangle |^2\right\}^{-1} \tag{VI.92}$$

α_0 étant le coefficient de structure fine.
En outre, la puissance émise est donnée par

$$P_j = \int A_{ji}\, \hbar\omega\, d\omega = \frac{4}{3}\frac{\omega^4}{c^3} \mid \langle j \mid \vec{\mathcal{P}} \mid i\rangle \mid^2 \tag{VI.93}$$

VI.7 *Coefficient d'absorption*

VI.7.1 Introduction

Soit $I_0(\omega)$ l'intensité de lumière incidente sur un matériel d'épaisseur x, comme indiqué à la figure VI.7.

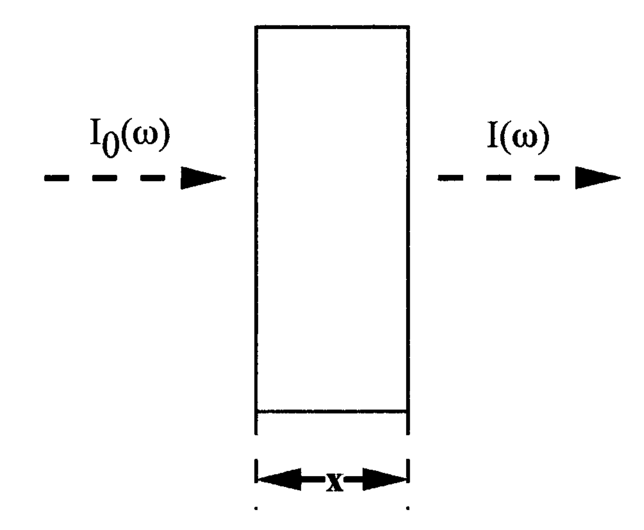


Figure VI.7 : *Une onde électromagnétique d'intensité $I_0(\omega)$ traverse un matériel d'épaisseur x.*

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est alors défini macroscopiquement par la relation

$$dI(\omega) = -\alpha(\omega) I(\omega) dx \tag{VI.94}$$

dont la solution est donnée par

$$I(\omega) = I_0(\omega)\ e^{-\alpha(\omega)x} \tag{VI.95}$$

c'est-à-dire

$$\alpha(\omega) = \frac{dI(\omega)}{I_0(\omega)dx} \tag{VI.96}$$

VI.7.2 Description quantique

Ce coefficient possède donc les dimensions de l'inverse d'une longueur.
En théorie quantique, la variation de l'intensité de lumière $\left(\frac{dI(\omega)}{dx}\right)$ est décrite par la transition de l'atome d'un état initial $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$ résultant du photon incident d'énergie $\hbar\omega$[22] :

$$\alpha(\omega) = N\frac{\hbar\omega W_{ij}}{I_0(\omega)} = N\frac{\hbar\omega W_{ij}}{\rho(\omega)c} \tag{VI.97}$$

où N est le nombre d'atomes qui contribuent au processus d'absorption. En utilisant la relation (VI.79), on a pour l'expression quantique du coefficient d'absorption dans le cas d'une lumière non polarisée

$$\alpha(\omega) = N\frac{4\pi^2\hbar\omega}{3\hbar c} \mid \langle i \mid \vec{\mathcal{P}} \mid j\rangle \mid^2 \delta(E_{ij} - \hbar\omega) \tag{VI.98}$$

ou encore

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2}{3}\alpha_0 N\ \hbar\omega \mid \langle i \mid \vec{r} \mid j\rangle \mid^2 \delta(E_{ij} - \hbar\omega) \tag{VI.99}$$

Par ailleurs, lorsqu'on mesure la coefficient d'absorption à une température finie (T), il s'agit de tenir compte du facteur de population du niveau $\mid i\rangle$. C'est en effet un facteur *extrêmement important* lorsqu'on veut déterminer les intensités relatives des raies d'absorption. Le plus souvent, la population des niveaux est caractérisée par une distribution de Maxwell-Boltzmann. Le coefficient d'absorption s'écrit alors dans le cas de la lumière non polarisée

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2}{3}N\alpha_0\hbar\omega\left(g_i\frac{e^{-\frac{E_i}{KT}}}{Z}\right) \mid \langle i \mid \vec{r} \mid j\rangle \mid^2 \delta(E_{ij} - \hbar\omega) \tag{VI.100}$$

où $g_i\frac{e^{-\frac{E_i}{KT}}}{Z}$ est le "facteur de population" et Z la fonction de partition[23] associée au système quantique étudié.

[22] où dans un milieu d'indice de réfraction n ; c est remplacé par $\frac{c}{n}$.
[23] Voir cours de Mécanique statistique.

VI.7.3 Absorption fondamentale directe

Ce processus d'absorption optique décrit une transition électronique verticale entre la bande de conduction et la bande de valence, comme l'indique la figure VI.8. Au cours de ce processus, un photon d'énergie $\hbar\omega$ et d'impulsion $p = \frac{h}{\lambda}$ provoque une excitation électronique entre un état initial $|\varphi_v\rangle = \mathcal{N}\ e^{i\vec{k}\vec{r}}\mu_v(\vec{r})$ attaché à la bande de valence et un état final $|\varphi_c\rangle = \mathcal{N}\ e^{i\vec{k}'\vec{r}}\mu_c(\vec{r})$ attaché à la bande de conduction.

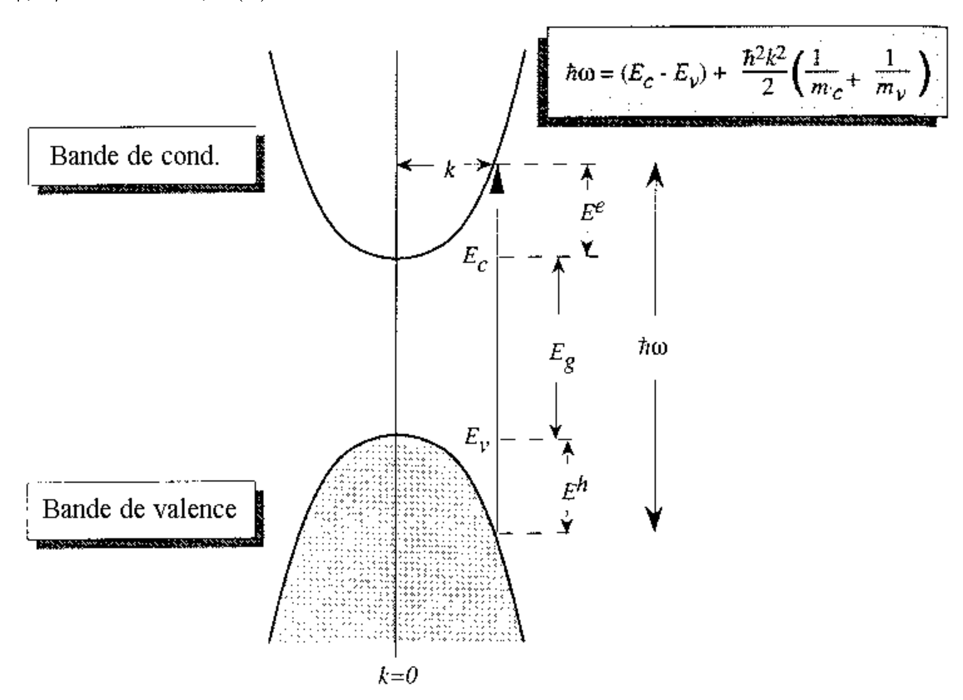


Figure VI.8 : *Absorption fondamentale directe*

Comme la longueur d'onde λ de l'onde électromagnétique incidente est généralement proche du visible, l'impulsion du photon est extrêmement petite et la conservation de l'impulsion au cours de la transition implique l'égalité entre le vecteur d'onde initial $\vec{k}$ et le vecteur d'onde final $\vec{k}'$:

$$\vec{k} = \vec{k}' \quad \text{(VI.101)}$$

Cette restriction limite donc bien l'absorption de photons à des transitions verticales qui portent le nom de "transitions fondamentales directes".
Pour un cristal massif (milieu isotrope à 3 dimensions), la densité d'états finaux $g(k)d\vec{k}$ accessibles vaut alors[24]

$$g(k)d\vec{k} = \frac{2V}{(2\pi)^3}4\pi k^2 dk \quad \text{(VI.102)}$$

où V est le volume du cristal.

[24] Notons que la forme de cette densité d'états sera différente pour un milieu à 2, 1 ou zéro dimensions. Voir par exemple le Chapitre III du cours de Physique statistique.

On peut montrer que la contribution dipolaire électrique du coefficient d'absorption est alors donnée par l'expression

$$\alpha = A \int dk\ k^2 \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \tag{VI.103}$$

et dans le cas de bandes paraboliques,

$$\alpha = A \int dk\ k^2 \delta \left[E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} - \hbar\omega \right] \tag{VI.104}$$

où μ est la masse réduite

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} \tag{VI.105}$$

et m_c et m_v sont respectivement la masse du porteur de charge dans la bande de conduction et dans la bande de valence.
En utilisant les propriétés de la fonction delta de Dirac, on obtient finalement l'expression analytique :

$$\alpha(\omega) = \frac{a}{\omega}(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \tag{VI.106a}$$

avec

$$a = 4\pi^2 \frac{n_e}{n} \alpha_0 \left(\frac{2\mu}{m_c} \right)^{3/2} \frac{|\langle \mu_c(\vec{r}) | \hat{\varepsilon}.\hat{p} | \mu_v(\vec{r}) \rangle|^2}{\hbar^2 \sqrt{m_c}} \tag{VI.106b}$$

La figure VI.9(a) montre la comparaison entre l'expérience (exp) et le modèle théorique (theor) dans le cas de l'arseniure de gallium GaAs et la figure VI.9(b) représente la détermination de l'énergie de la bande interdite E_g de ce cristal.

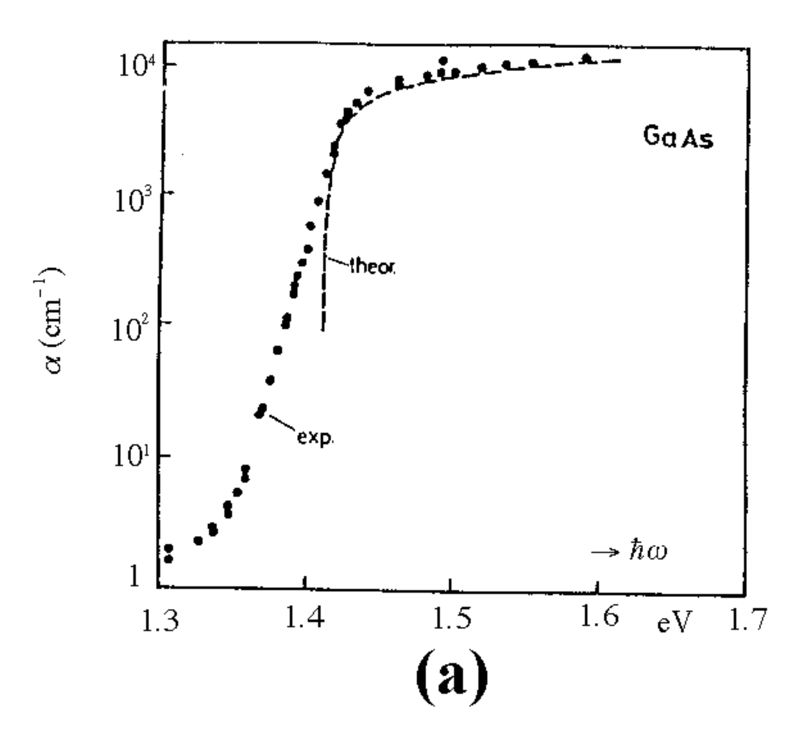


Figure VI.9(a) : *Coefficient d'absorption au seuil d'absorption de GaAs*

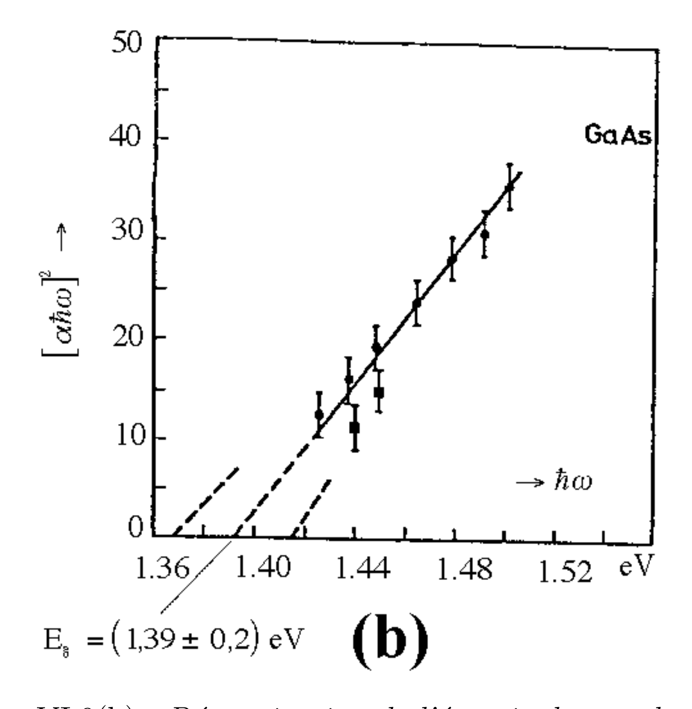


Figure VI.9(b) : *Détermination de l'énergie du gap de GaAs*

VI.8 *Règles de sélection et le spectre optique d'atome à un électron*

Jusqu'à présent, nous avons établi les probabilités de transitions radiatives sans nous préoccuper en détail de la polarisation de la lumière. Or, comme nous le verrons, les règles de sélection, qui indiquent qu'une transition est permise ou non, dépendent fortement de cette polarisation. Ainsi, il est commode d'écrire le vecteur potentiel plus explicitement sous la forme[25]

$$\vec{A}(\vec{r},t) = A_0\hat{\varepsilon}\ e^{i\vec{k}.\vec{R}_0}\cos\omega t \tag{VI.107}$$

où le vecteur unitaire $\hat{\varepsilon}$ caractérise la direction de polarisation du vecteur potentiel (c.-à-d. la direction de sa composante électrique). La probabilité de transition par unité de temps (VI.77), relative à l'absorption de lumière de fréquence angulaire ω est alors donnée par l'expression :

$$W_{f\to i} = \frac{4\pi^2}{n^2}\alpha_0 c\ \rho(\omega) \mid \langle f \mid \hat{\varepsilon}.\vec{p} \mid i\rangle \mid^2 \delta(E_{fi} - \hbar\omega) \tag{VI.108}$$

et le coefficient d'absorption devient[26] à $T = 0$:

$$\alpha(\omega) = n_e\frac{4\pi^2}{n}\alpha_0\omega\sum_f |\langle f|\hat{\varepsilon}.\vec{r}|i\rangle|^2\ \delta(\omega_{fi} - \omega) \tag{VI.109}$$

où n_e est le nombre d'électrons par unité de volume et n l'indice de réfraction du milieu. Nous vérifions aisément que $\alpha(\omega)$ est exprimée en cm^{-1}. On définit alors le coefficient d'absorption intégré par

$$\alpha = \int \alpha(\omega)d\omega \tag{VI.110}$$

Finalement, la section efficace associée au processus d'absorption (ou phénomène de photoionisation) satisfait à l'égalité

$$I_0\sigma\ d\Omega = \hbar\omega\ W_{if}d\Omega \tag{VI.111}$$

pour un angle solide $d\Omega$ donné. D'où

$$\sigma = \frac{\hbar\omega\ W_{if}}{\rho(\omega)\frac{c}{n}}$$

[25]Rappelons que dans l'approximation dipolaire $\vec{A}$ ne dépend pas de $\vec{r}$.

[26]Nous montrerons dans l'appendice du chapitre VI que si nous tenons compte de la durée de vie des états finaux, la fonction $\delta(\omega_{fi} - \omega)$ doit être remplacée par une Lorentzienne $L(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi}\frac{1}{[\omega-\omega_{fi}]^2+\gamma^2}$. Ici, nous supposons que tous les états finaux ont la même largeur γ.

Cette quantité est donc liée au coefficient d'absorption (VI.109) par la relation :

$$\alpha = n_e \sigma \tag{VI.112}$$

Si $\langle f \mid \hat{\varepsilon}.\vec{r} \mid i\rangle = 0$ la transition ne pourra avoir lieu et la raie sera dite *interdite dipolaire*, ou plus simplement, interdite. Telles sont les *règles de sélection des transitions dipolaires électriques*.

D'autre part, il ressort du *principe de microréversibilité*, dont les conséquences thermodynamiques sont fondamentales, qu'un système matériel ne peut émettre de la lumière de fréquence et de polarisation donnée que s'il est capable d'absorber cette même lumière et réciproquement. Les règles de sélection valables pour l'émission le sont donc également pour l'absorption.

VI.8.1 Moment dipolaire et principe de correspondance

Considérons un système quantique composé d'un atome a un électron se trouvant dans un état excité, d'énergie $E_j^{(0)}$ et pouvant retomber dans divers états d'énergie inférieure $E_\ell^{(0)},\ E_i^{(0)},\ldots$ en émettant un photon de fréquence

$$\omega_{\ell i} = \frac{E_j^{(0)} - E_\ell^{(0)}}{\hbar},\ \omega_{ji} = \frac{(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})}{\hbar},\ \text{etc}$$

A ce système, nous pourrons, au *sens du principe de correspondance* de Bohr, associer un oscillateur anharmonique de moment dipolaire :

$$\vec{\mathcal{P}} = -e\vec{r}(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \vec{\mathcal{P}}_n \, e^{in\omega t}$$

dont le rayonnement est constitué d'ondes monochromatiques de fréquence $\omega_n = n\omega$ correspondant aux fréquences de Bohr. Quantiquement le moment dipolaire de l'atome est représenté par l'opérateur

$$\hat{\vec{\mathcal{P}}} = -e\hat{\vec{r}}$$

qui n'est pas une intégrale première du mouvement puisque

$$\dot{\hat{\vec{\mathcal{P}}}} = \frac{i}{\hbar}[\widehat{H}_0, \vec{P}] = e.\frac{\vec{p}}{m_0}$$

Ici, $\widehat{H}_0$ est l'hamiltonien du système quantique.

Par conséquent, on ne peut attribuer un moment électrique bien déterminé au système lorsque celui-ci se trouve dans un état décrit par une fonction propre φ_j de l'hamiltonien $\widehat{H}_0$. Cependant, on peut parfaitement considérer la valeur moyenne $\langle \varphi_j \mid \vec{\mathcal{P}} \mid \varphi_j\rangle$ de $\vec{\mathcal{P}}$ dans cet état.

Un élément de matrice non diagonal de $\vec{\mathcal{P}}$

$$\langle \varphi_j \mid \hat{\vec{\mathcal{P}}} \mid \varphi_n \rangle = \int \varphi_j^* \hat{\vec{\mathcal{P}}} \varphi_n \, d\vec{r}$$

présente une grande analogie avec l'amplitude $\vec{P}_n$ de la composante de Fourier de fréquence ω_n dans le cas classique[27].
Cette composante devient encore plus évidente si, pour calculer l'élément de matrice en question, nous utilisons les solutions stationnaires

$$\Psi_j^0(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_j^{(0)} t} \varphi_j(\vec{r})$$

de l'équation d'évolution, plutôt que les fonctions propres de l'hamiltonien $\widehat{H}_0$ car nous obtenons ainsi un nouvel élément de matrice :

$$\langle \varphi_j \mid \hat{\vec{\mathcal{P}}}_H \mid \varphi_n \rangle = e^{\frac{i}{\hbar}(E_j^{(0)} - E_n^{(0)})t} \langle \varphi_j \mid \hat{\vec{\mathcal{P}}}_S \mid \varphi_n \rangle$$

faisant explicitement apparaître la fréquence de Bohr $\omega_{jn} = \frac{(E_j^{(0)} - E_n^{(0)})}{\hbar}$ relative à la transition $j \to n$. La correspondance ainsi établie, entre élément de matrice quantique et composante de Fourier classique du moment dipolaire électrique, nous amène à penser :

1. Qu'un atome se trouvant dans un état excité j pourra retomber dans un état n d'énergie inférieure en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega_{jn}$ si $\langle \varphi_j \mid \vec{\mathcal{P}} \mid \varphi_n \rangle \neq 0$.
2. Que le photon ainsi émis présentera les mêmes caractères de polarisation que l'onde électromagnétique émise par un dipôle électrique classique d'amplitude

$$\langle \varphi_j \mid \vec{\mathcal{P}} \mid \varphi_n \rangle \; e^{i\omega_{jn} t}$$

3. Que l'espérance mathématique de la puissance rayonnée dans chaque direction par l'atome :

$$P_j = \frac{4}{3} \frac{\omega^4}{c^3} \mid \langle \varphi_j \mid \hat{\vec{\mathcal{P}}} \mid \varphi_n \rangle \mid^2$$

par suite de cette transition, présente la même distribution angulaire et la même valeur moyenne que la puissance rayonnée par le dipôle classique correspondant[28].

VI.8.2 Les règles de sélection d'un oscillateur harmonique et d'un atome hydrogénoïde réaliste

Appliquons ces règles aux deux problèmes simples traités aux chapitres précédents, l'oscillateur harmonique linéaire et le mouvement d'une particule chargée dans un champ de force central.

[27] En effet $\langle \varphi_j \mid \hat{\mathcal{P}}^2 \mid \varphi_j \rangle = (\langle \varphi_j \mid \vec{\mathcal{P}} \mid \varphi_j \rangle)^2 + \sum_{n \neq j} \mid \langle \varphi_n \mid \vec{\mathcal{P}} \mid \varphi_j \rangle \mid^2$

[28] Remarquons que cette voie d'approche conduit aux mêmes résultats (cf. VI.93) que celle qui se base sur les relations d'Einstein.

Dans le premier cas on a :

$$\langle n' \mid \hat{\mathcal{P}}_x \mid n\rangle = \frac{1}{N_{n'}N_n}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} H_{n'}\left(\frac{x}{x_0}\right)(-ex)\ e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right)$$

ou encore

$$\begin{aligned}\langle n' \mid \mathcal{P}_x \mid n\rangle &= \langle n' \mid -\frac{ex_0}{\sqrt{2}}(\widehat{a}^+ + \widehat{a})n\rangle \qquad (x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}) \\ &= -\frac{ex_0}{\sqrt{2}}\sqrt{n+1} \qquad \text{si } n' = n+1 \qquad \text{(VI.113)} \\ &= -\frac{ex_0}{\sqrt{2}}\sqrt{n} \qquad \text{si } n' = n-1 \qquad \text{(VI.114)} \\ &= 0 \qquad \text{dans les autres cas} \qquad \text{(VI.115)}\end{aligned}$$

Or, $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$, où ω_0 est la fréquence angulaire classique.
L'oscillateur harmonique quantique ne peut donc absorber ou émettre que des photons de cette seule fréquence ω_0 son rayonnement est monochromatique et polarisé linéairement, comme l'est celui de l'oscillateur harmonique classique.
Par contre, le rayonnement d'un oscillateur anharmonique classique fait intervenir, à côté de la fréquence fondamentale ω_0 les diverses harmoniques de fréquence $2\omega_0,\ 3\omega_0,\ \ldots,$ celles-ci étant d'autant plus faibles que l'anharmonicité du potentiel est plus réduite. De même, dans le cas de l'oscillateur anharmonique quantique, les transitions $n = 2, 3, \ldots$ pourront éventuellement être permises. Si l'anharmonicité est faible, des raies associées seront peu intenses car les éléments de matrice de $\vec{\mathcal{P}}$ correspondants seront petits et, comme alors on aura encore approximativement $E_n = \left[n + (\frac{1}{2})\right] h\omega_0$ les fréquences de ces raies seront proches de $2\omega_0,\ 3\omega_0,\ \ldots.$ De telles raies peu intenses sont fréquemment observées dans les spectres de vibrations moléculaires, dans l'infrarouge

Passons maintenant au cas du mouvement d'une particule chargée dans un potentiel central.
Les fonctions propres de l'hamiltonien peuvent alors s'écrire sous la forme :

$$\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r).Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$$

où nous n'avons pas tenu compte du spin pour l'instant.
Par suite

$$\langle n', \ell', m', \mid \vec{\mathcal{P}} \mid\ n, \ell, m\rangle = -e\langle n', \ell' \mid r \mid n, \ell\rangle.\langle \ell', m', \left|\frac{\vec{r}}{r}\right| \ell, m\rangle \qquad \text{(VI.116)}$$

avec

$$\langle n', \ell', \mid r \mid n, \ell\rangle = \int_0^{\infty} R_{n',\ell'}(r).r.R_{n\ell}(r).r^2 dr \qquad \text{(VI.117)}$$

$$\langle \ell', m' \left|\frac{\vec{r}}{r}\right| \ell, m\rangle = \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\ Y^*_{\ell',m'}(\theta,\varphi)\frac{\vec{r}}{r}.Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)\sin\theta \qquad \text{(VI.118)}$$

En évaluant cette dernière intégrale au moyen d'expressions des fonctions sphériques de Laplace $Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$, on trouve que :

$$\langle \ell' m' \left| \frac{x+iy}{r} \right| \ell, m\rangle \neq 0 \qquad \text{seulement si } \ell' = \ell \pm 1;\ m' = m+1 \tag{VI.119}$$

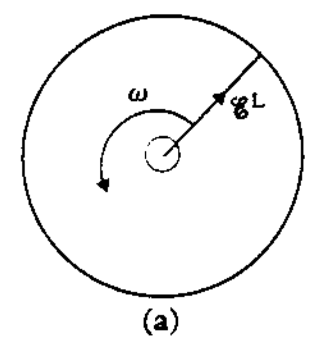
$$\langle \ell' m' \left| \frac{z}{r} \right| \ell, m\rangle \neq 0 \qquad \text{seulement si } \ell' = \ell \pm 1;\ m' = m \tag{VI.120}$$

$$\langle \ell' m' \left| \frac{x-iy}{r} \right| \ell, m\rangle \neq 0 \qquad \text{seulement si } \ell' = \ell \pm 1;\ m' = m-1 \tag{VI.121}$$

Les règles de sélection du mouvement orbital sont donc les suivantes :

$$\Delta\ell = \pm 1, \quad \Delta m = 1, 0, -1 \tag{VI.122}$$

La transition $\Delta m = 1$ correspond à un accroissement $+\hbar$ du moment L_z de l'atome. Pour qu'il y ait conservation du moment cinétique total, il faut que la composante L_z du moment cinétique du photon émis soit $-\hbar$. On parle alors de lumière polarisée circulairement à droite (right-hand polarized light). De même, les transitions $\Delta m = 0$ et -1 correspondent à l'émission d'un photon dont le L_z vaut respectivement 0 et $+\hbar$ de sorte que la *conservation du moment cinétique total* autour de $0z$ est toujours assurée. (Elle l'est aussi autour des axes $0x$ et $0y$, mais le fait se manifeste ici moins directement parce que les $Y_{\ell,m}$ ne sont pas fonctions propres de $\hat{L}_x$ et $\hat{L}_y$).
La figure VI.10 montre respectivement les cas de la polarisation circulaire à gauche et à droite. Notons que pour *la polarisation à gauche, le vecteur électrique tourne d'un angle* ω en sens contraire des aiguilles d'une montre lorsque l'observateur regarde par au-dessus (le vecteur de propagation de l'onde sortant de la feuille).



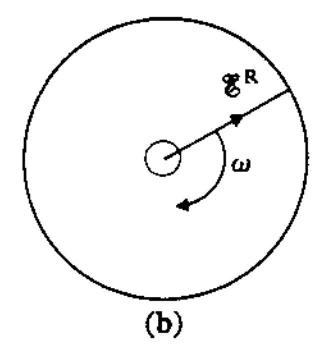


Figure VI.10 :*Polarisation circulaire du vecteur électrique (vecteur de polarisation) : (a) la polarisation à gauche correspond à* $\Delta m = -1$ *(le vecteur électrique tourne d'un angle* ω *dans le sens contraire des aiguilles d'une montre ; (b) la polarisation à droite qui correspond à* $\Delta m = +1$ *(le vecteur électrique tourne d'un angle* ω *dans le sens des aiguilles d'une montre). Le vecteur de propagation de l'onde électromagnétique* $\vec{k}$ *sort de la feuille.*

La figure VI.11 reprend les 3 cas sous un autre angle.

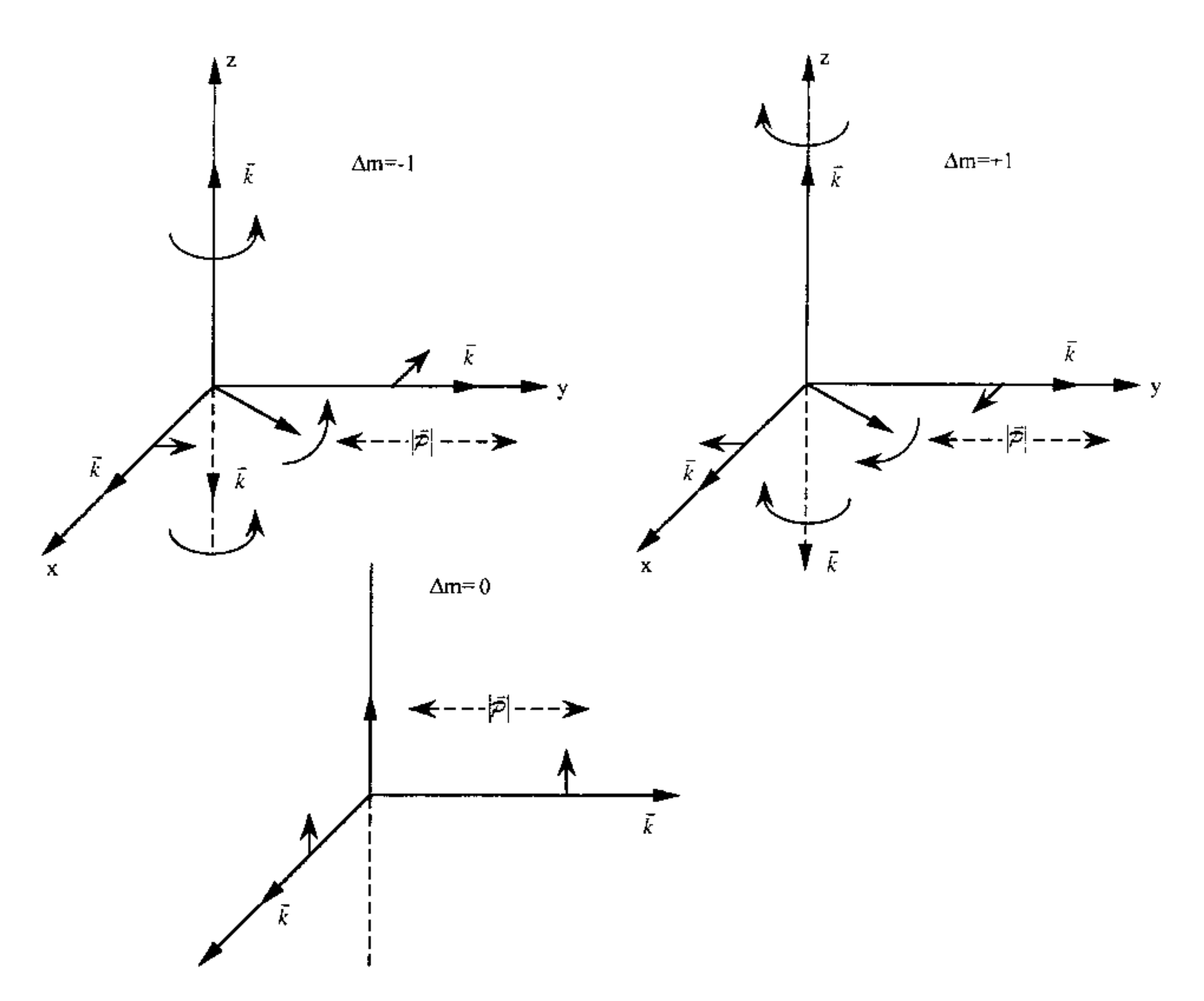


Figure VI.11 :*Polarisation de la lumière émise lors des transitions* $\Delta m = -1, 0, +1$.

Il est aisé de montrer que le moment cinétique du photon ($S = 1 \quad (m_s = \pm 1, 0)$) correspond effectivement à un certain degré de polarisation circulaire de la lumière en écrivant le produit $\hat{\varepsilon}.\vec{\mathcal{P}}$ sous la forme

$$\hat{\varepsilon}.\vec{\mathcal{P}} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_x - i\varepsilon_y). -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{P}_x + i\mathcal{P}_y) + \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_x - i\varepsilon_y)\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathcal{P}_x - i\mathcal{P}_y) + \varepsilon_z\mathcal{P}_z \quad \text{(VI.123)}$$

ou encore

$$\hat{\varepsilon}.\vec{\mathcal{P}} = -e\{\varepsilon_1^*.r_1 + \varepsilon_{-1}^*.r_{-1} + \varepsilon_0.r_0\} \quad \text{(VI.124)}$$

c'est-à-dire

$$\vec{\varepsilon}.\vec{\mathcal{P}} = -e \sum_{q=0,\pm 1} \varepsilon_q r_q \tag{VI.125}$$

avec

$$\varepsilon_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_x + i\varepsilon_y) \tag{VI.126}$$

$$\varepsilon_{-1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_x - i\varepsilon_y) \tag{VI.127}$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_z \tag{VI.128}$$

et

$$r_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy) = -\frac{1}{\sqrt{2}} r\sin\theta\ e^{i\varphi} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r\ Y_{1,1}(\theta,\varphi) \tag{VI.129}$$

$$r_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy) = \frac{1}{2} r\sin\theta\ e^{-i\varphi} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r\ Y_{1,-1}(\theta,\varphi) \tag{VI.130}$$

$$r_0 = z = r\cos\theta = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r\ Y_{1,0}(\theta,\varphi) \tag{VI.131}$$

L'élément de matrice responsable de l'émission du photon s'écrira alors (en notations de Dirac) :

$$\langle n',\ell',m' \mid \hat{\varepsilon}.\widehat{\mathcal{P}} \mid n,\ell,m\rangle = \left\{\frac{1}{2}(\hat{\varepsilon}_x - i\hat{\varepsilon}_y)\langle n',\ell',m' \mid (\mathcal{P}_x + i\mathcal{P}_y) \mid n,\ell,m\rangle \right.$$
$$\left. +\frac{1}{2}(\hat{\varepsilon}_x + i\hat{\varepsilon}_y)\langle n',\ell',m' \mid (\mathcal{P}_x - i\mathcal{P}_y) \mid n,\ell,m\rangle + \hat{\varepsilon}_z\langle n',\ell',m' \mid \mathcal{P}_z \mid n,\ell,m\rangle\right\} \tag{VI.132}$$

Si $\Delta m = -1$, seul le premier terme est différent de zéro, la composante y du dipôle est alors en avance de phase de $\frac{\pi}{2}$ sur la composante x, ce qui correspond à un dipôle tournant dans le sens positif dans le plan 0_{xy} et ce qui donne lieu à la polarisation σ^+.
De même, $\Delta m = +1$ correspond à un dipôle tournant dans le sens négatif dans le plan 0_{xy}, c'est-à-dire une polarisation σ^-.
$\varepsilon_1[\to \sigma^+]$ et $\to \varepsilon_{-1}[\sigma^-]$ portent respectivement le nom de *hélicité positive et négative*[29].
Enfin, $\Delta m = 0$ donne lieu à un dipôle vibrant selon 0_z. On remarquera qui si $\Delta m = 0$, la probabilité d'émission d'un photon selon est 0_z nulle du fait qu'il n'existe pas d'onde électromagnétique longitudinale libre $(\vec{A}_0.\vec{k}) = 0$.

[29]lié au sens du vecteur $\varepsilon_q \wedge \varepsilon_{q'} = iq\ \varepsilon_0\ \delta_{qq'}$.

La figure VI.12 montre les trois raies appelées le *triplet Zeeman normal* observées pour une polarisation donnée lorsqu'on place un atome hydrogénoïde dans un champ magnétique $\vec{B}$.

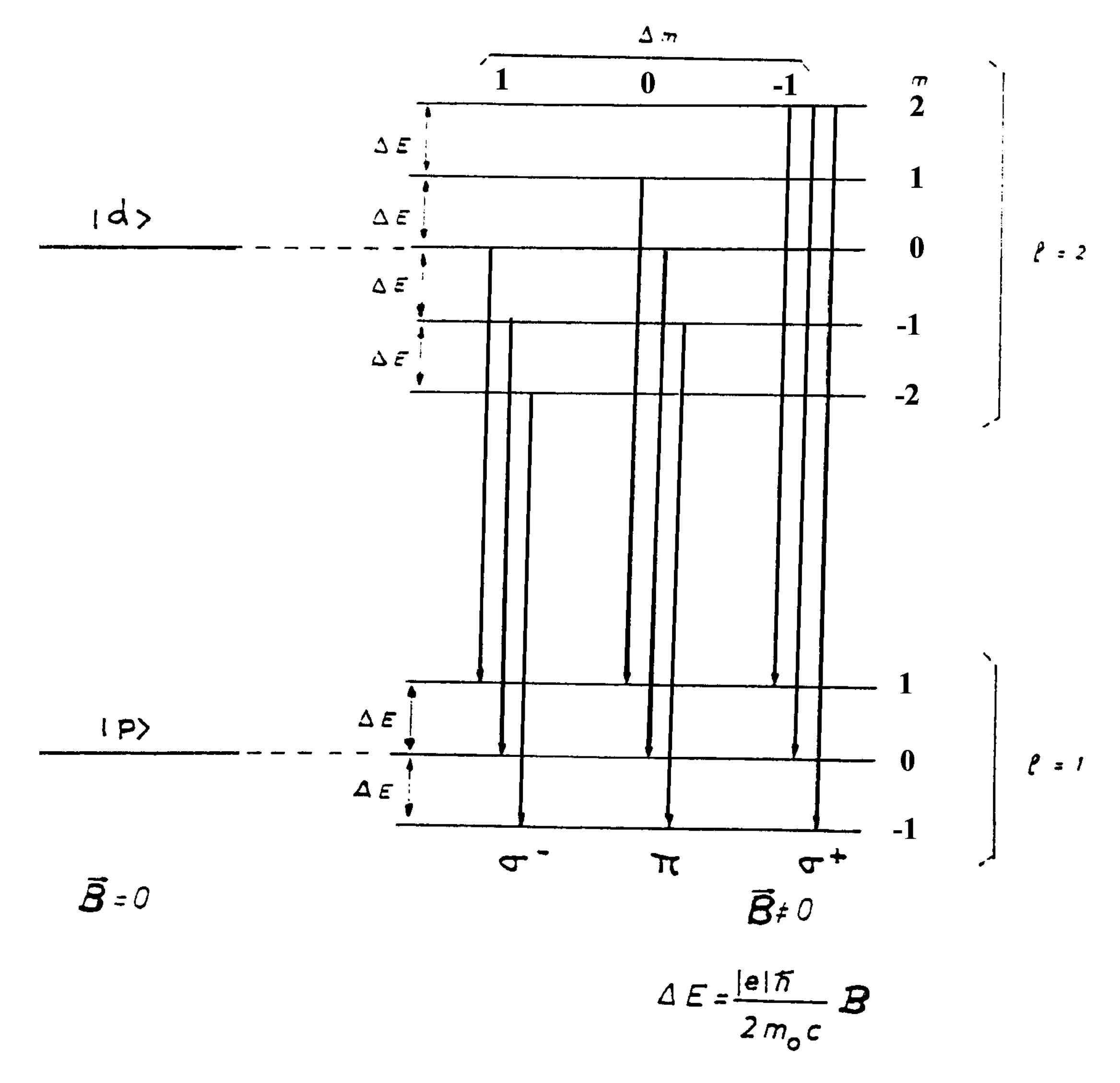


Figure VI.12 : *Triplet Zeeman normal dans le cas des transitions entre états p et d*

L'expérimentateur qui effectue des mesures magnéto-optiques fait généralement appel à deux configurations pour spécifier l'état de polarisation de l'onde électromagnétique en présence d'un champ magnétique $\vec{B}_0$:

1. Configurations de Faraday :
   Lorsque l'onde électromagnétique de vecteur d'onde $\vec{k}$ se propage dans la direction du champ magnétique $\vec{k} \parallel \vec{B}_0$, on parlera de polarisations circulaires à gauche ou à droite, comme le montre la figure VI.13 (a).

2. Configurations de Voigt :
   Lorsque l'onde électromagnétique se propage perpendiculairement à la direction du champ magnétique. On distingue alors entre "Voigt perpendiculaire" et "Voigt parallèle" suivant que le vecteur électrique $\vec{E}$ est perpendiculaire ou parallèle au champ magnétique $\vec{B}_0$ (voir Fig. VI.13 (b)).

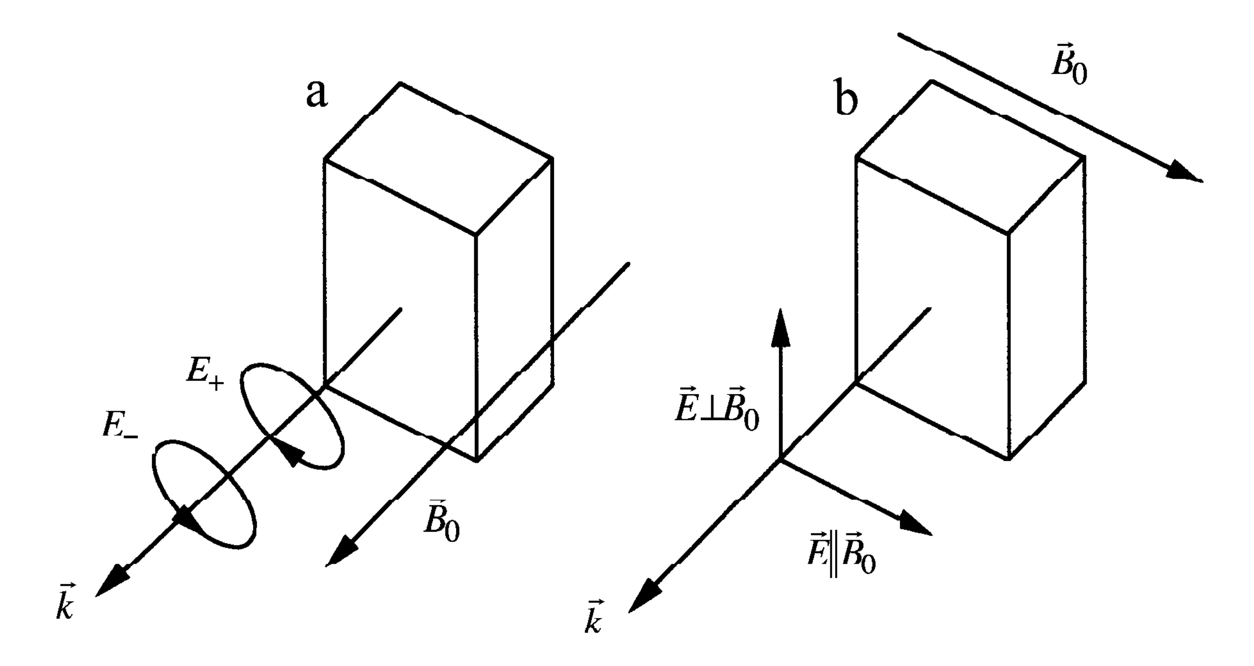


Figure VI.13 :*(a) Configurations de Faraday, (b) Configurations de Voigt*

Exercice de compréhension :

1. Considérez les états stationnaires $\varphi_{1,0,0}$ et $\varphi_{2,1,m}$, fonctions propres du hamiltonien d'un atome hydrogénoïde placé dans un champ magnétique faible $\vec{B}$: $(0, 0, B)$. Montrez que le moment dipolaire moyen dans l'état

$$\mid \Psi(t)\rangle = \cos\alpha \mid \varphi_{1,0,0}\rangle + \sin\alpha\ e^{-i(\omega_0+m\omega_L)t} \mid \varphi_{2,1,m_\ell}\rangle$$

   tourne à la fréquence angulaire $\omega_0 + \omega_L$ et dans le sens direct autour de $0z$ pour $m_\ell = 1$.
   Lors de la transition de l'état $\varphi_{2,1,1}$ vers l'état $\varphi_{1,0,0}$ l'atome émet un rayonnement polarisé σ^+.
   Justifiez !

$$\left[\text{On donne } \omega_0 = \frac{3}{4}\frac{I_0}{\hbar} \qquad \text{et} \qquad \omega_L = \frac{\mu_B B}{\hbar}\right]$$

2. Déterminez les niveaux d'énergie et transitions optiques associées à l'émission dipolaire électrique entre un état $\mid 2p\rangle$ et un état $\mid 1s\rangle$ de l'atome d'hydrogène
   (a) en l'absence de champ magnétique ;

(b) en présence d'un champ magnétique faible et fort. Discutez l'effet de la polarisation de la lumière émise.

Suggestions :
Afin de déterminer les probabilités de transition, écrivez explicitement les fonctions d'onde des états à considérer dans chacun des cas et utilisez les relations (D16) du chapitre IV.

Les résultats obtenus sont résumés à la figure VI.14 respectivement dans les cas suivants :

(a) champ magnétique nul ($B = 0$) et sans interaction spin-orbite ;

(b) champ magnétique nul et avec interaction spin-orbite ;

(c) à champ magnétique faible et avec interaction spin-orbite ;

(d) à champ magnétique fort (effet Paschen-Back).

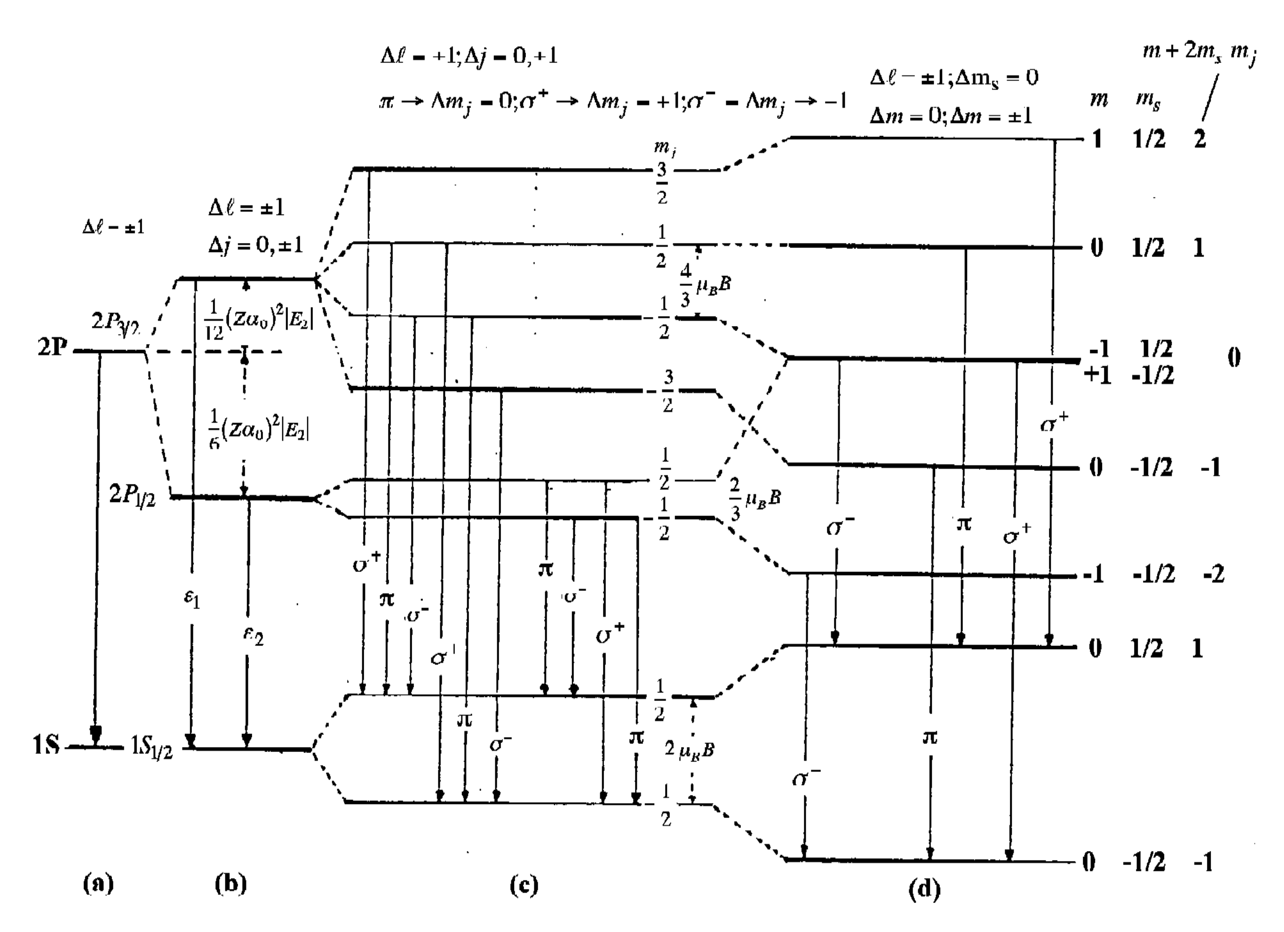


Figure VI.14 :*Schéma des niveaux et règles de sélections d'une transition $2P + 1S$ dans le cas d'un atome hydrogénoïde : (a) en l'absence d'interaction spin-orbite et à champ magnétique nul $B = 0$; (b) en présence d'interaction spin-orbite et à champ magnétique nul $B = 0$; (c) en présence d'interaction spin-orbite et à champ magnétique faible "Effet Zeeman anomal" ; (d) à champ magnétique fort "Effet Paschen-Back" (ici l'interaction spin-orbite a été négligée).*

La figure VI.15 montre le spectre des raies observées respectivement à champ magnétique nul et à faible champ magnétique.

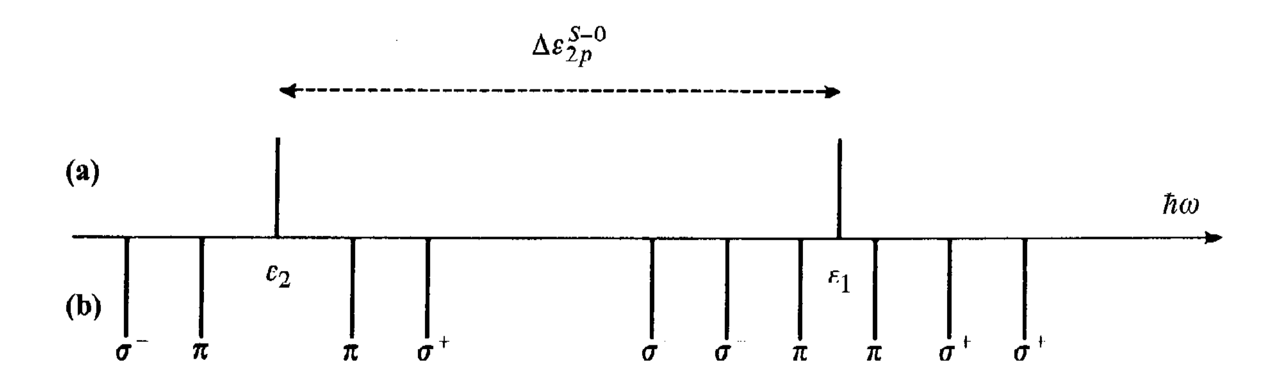


Figure VI.15 :*Spectre de raies d'un atome hydrogénoïde : (a) à champ magnétique nul ; (b) à champ magnétique faible : Effet Zeeman anomal*

Rappelons que, dans le cas du champ magnétique fort, il y a découplage total entre le moment cinétique orbital et celui du spin. Il en résulte que la forme des fonctions d'ondes (cf. Chap.V.5.3) nous révèle de suite que dans ce cas, une des règles de sélection doit être $\Delta m_s = 0$. Le spectre optique correspondant est représenté à la figure VI.16.

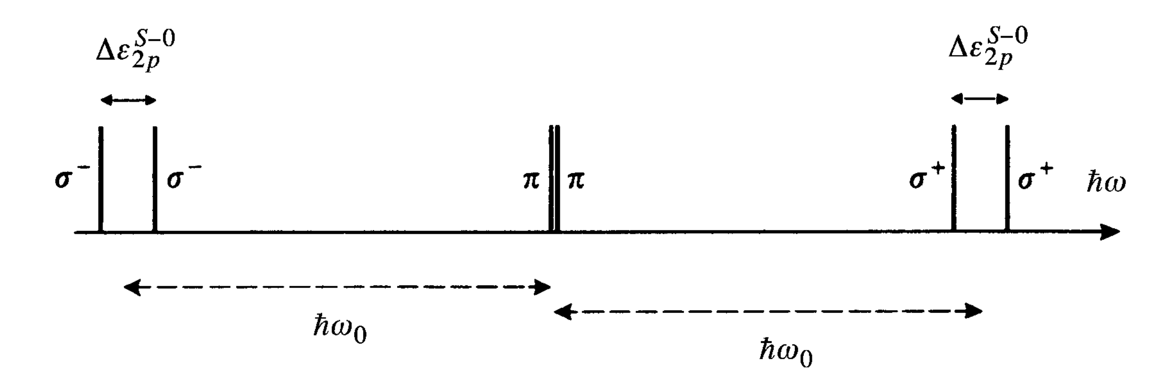


Figure VI.16 :*Raies de résonance d'un atome hydrogénoïde : cas du champ magnétique fort : Effet Paschen-Back. Le dédoublement des raies $\sigma^+(\Delta m = +1)$ et $\sigma^-(\Delta m = -1)$ est dû à l'interaction spin-orbite ($\Delta\varepsilon_{2p}^{so}$) que nous avons négligée dans le cas de la figure VI.14 (d)*

Nous constatons que l'interaction spin-orbite des états $2p$ peut être mesurée par l'écart entre les raies de polarisation σ. Finalement, mis à part le dédoublement des raies, ce spectre est identique à celui de l'effet Zeeman normal.

Notons enfin que d'autres règles de sélection sont obtenues si l'on considère la possibilité de rayonnement multipolaire d'ordre plus élevé. Il suffit alors pour étudier ces transitions

d'inclure des termes supplémentaires dans le développement du potentiel vecteur (VI.68). Ainsi le terme $i\vec{k}.\vec{r}$ conduit au moment magnétique dipolaire et moment quadripolaire électrique. Ces phénomènes donnent lieu aux règles de sélection suivantes :

1. pour des transitions dipolaires magnétiques :
   - sans spin :

$$\Delta\ell = 0 \tag{VI.133}$$
$$\Delta m = 0, \pm 1 \tag{VI.134}$$

   - avec spin :

$$\Delta j = 0 \tag{VI.135}$$
$$\Delta m = 0, \pm 1 \tag{VI.136}$$

2. pour des transitions quadripolaires électriques :
   - sans spin :

$$\Delta\ell = 0, \pm 2 \tag{VI.137}$$
$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2 \tag{VI.138}$$

   - avec spin :

$$\begin{aligned} \Delta j &= 0, \pm 1, \pm 2 \\ \Delta m &= 0, \pm 1, \pm 2 \end{aligned} \tag{VI.139}$$

Toutefois, les probabilités de telles transitions sont en général beaucoup plus faibles que les transitions dipolaires électriques que nous venons d'étudier à l'aide d'une approche semi-quantique. Une démonstration rigoureuse des règles de sélection et de la conservation du moment cinétique pourra être développée dans le cadre de l'électrodynamique quantique où le champ électromagnétique est lui aussi quantifié.

VI.9 *Largeur de raie et durée de vie des états excités*

La théorie des transitions radiatives développée aux paragraphe VI.3 admettait que ces transitions se produisent entre états parfaitement stationnaires. En d'autres termes, nous avons supposé que l'absorption ou l'émission de lumière lors d'une transition entre un état initial d'énergies E_i et un état final d'energie E_f s'effectuait à la fréquence angulaire $\omega_{fi} = \frac{(E_f - E_i)}{\hbar}$, c'est-à-dire conduisait à une raie infiniment étroite (reflétée par la présence de la fonction δ-delta de Dirac dans l'expression de la règle d'Or de Fermi). Or nous savons

bien qu'un électron qui se trouve dans un état excité ne va pas indefiniment rester dans cet état, mais plutôt tenter d'atteindre son état le plus stable, c'est-à-dire l'état fondamental. Ceci nous amène alors à introduire la notion de *durée de vie* τ associée à chaque état excité que l'électron peut occuper. La durée d'occupation d'une particule (par exemple un électron) dans un état quantique excité dépend évidemment du phénomène physique qui entraîne son passage de cet état vers son état fondamental. Cela peut être dû à des phenomènes accompagnés par l'émission d'un ou plusieurs photons, phonons, magnons, ou encore dû à des processus de collisions, ...
Des renseignements sur ce temps de vie τ peuvent être obtenus en analysant la structure des raies spectrales déduites des mesures optiques[30], c'est-à-dire "la largeur des raies". En vue d'inclure la possibilité d'une durée de vie finie, nous devons modifier notre approche poursuivie au paragraphe VI.3 pour résoudre l'équation (VI.48) :

$$\dot{a}_j(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) \langle \varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \varphi_n \rangle \; e^{i\omega_{jn}t}$$

qui fournit la probabilité de trouver une particule dans un état φ_j à un instant t. Dans ce qui suit, nous donnerons une formulation plus systématique de "la largeur naturelle des raies".
Pour simplifier notre raisonnement, supposons que la somme sur les états contient seulement un terme (c'est-à-dire que le système physique étudié comporte seulement deux niveaux importants, l'état initial $|\varphi_n\rangle$ et l'état final $|\varphi_j\rangle$.
En outre, au lieu de considérer l'état $|\varphi_n\rangle$ comme un état stationnaire, admettons que celui-ci possède une durée de vie moyenne

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} \tag{VI.140}$$

c'est-à-dire que l'amplitude de probabilité $a_n(t)$ est donnée par

$$a_n = e^{-\frac{t}{2\tau}} = e^{-\frac{\Gamma t}{2\hbar}} \tag{VI.141}$$

Il vient alors, en procédant de manière similaire au paragraphe VI.3 :

$$a_j(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle \varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \varphi_n \rangle \int_0^t dt' \; e^{\frac{-i(E_j - E_n)t'}{\hbar}} \; e^{-\frac{\Gamma t'}{2\hbar}} \tag{VI.142}$$

et finalement[31] pour des temps de mesure tels que $t \gg \tau$

[30] Voir aussi le cours "Electrons, Atomes, Molécules".
[31] On peut facilement vérifier que

$$\lim_{t\to\infty} \left| \int_0^t dt' \; e^{(\alpha + i\beta)t'} \right|^2 = \frac{1}{\alpha^2 + \beta^2}$$

$$| a_j(t) |^2 = \frac{| \langle \varphi_j | \widehat{H}' | \varphi_n \rangle |^2}{\left\{ (E_j - E_n)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right\}} \tag{VI.143}$$

En comparant avec la règle d'or de Fermi, ceci conduit alors au résultat

$$| a_j(t) |^2 \frac{dN}{dE} = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{W_{nj}}{\left\{ (E_j - E_n)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right\}} \tag{VI.144}$$

où W_{nj} est la probabilité de transition de l'état initial vers l'état j par unité de temps et $\frac{dN}{dE}$ la densité d'états. Dans le cas particulier de l'émission radiative spontanée entre l'état $|\varphi_n\rangle$ et l'état fondamental $|\varphi_0\rangle$[32]

$$E_j - E_n \to E_0 + \hbar\omega - E_n \tag{VI.145}$$

et

$$\bar{W}_{nj} \to W_s = \frac{\Gamma}{\hbar} \tag{VI.146}$$

la relation (VI.144) devient alors :

$$| a_j(t) |^2 \frac{dN}{dE} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E_n - E_0 - \hbar\omega)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \tag{VI.147}$$

ou encore

$$| a_j(t) |^2 \frac{dN}{d\omega} = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E_n - E_0 - \hbar\omega)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \equiv \frac{2\hbar}{\pi\Gamma} \mathcal{L}(\omega) \tag{VI.148}$$

La quantité $| a_j(t) |^2 \frac{dN}{dE}$ représente le nombre de modes par unité de fréquence angulaire, excités par émission spontanée.
La fonction

$$\mathcal{L}(\omega) = \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E_n - E_0 - \hbar\omega)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \tag{VI.149}$$

est appelée "Lorentzienne" ou raie spectrale sous forme d'une courbe de Lorentz. Elle satisfait aux relations

$$\int \mathcal{L}(\omega) d\omega = 1 \tag{VI.150}$$

et

$$\lim_{\Gamma \to 0} \mathcal{L}(\omega) \simeq \delta(\hbar\omega + E_n - E_0) \tag{VI.151}$$

[32]cf. relations (VI.90, VI.91 et VI.92)

Elle donne lieu à une distribution d'intensité indiquée à la figure VI.17.

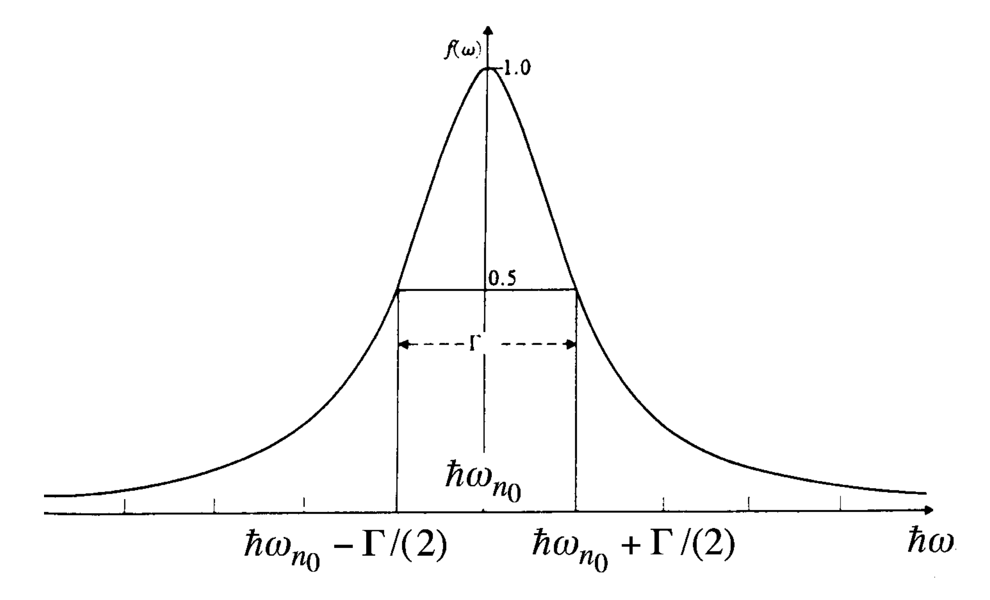


Figure VI.17 :*Raie spectrale "Lorentzienne"*

qui montre que l'état excité d'énergie E_n est caractérisé par une largeur Γ (=largeur de la raie à demi-hauteur). Cette quantité est encore appelée "*Largeur de raie naturelle*".
Le même phénomène se produit évidemment lors du processus d'absorption de lumière, c'est-à-dire que la raie d'absorption subit également un "élargissement" (ligne broadening).
En effet, supposons que l'état final φ_j possède un élargissement caracterisé par la largeur de raie Γ , dans le modèle à deux niveaux, nous avons donc pour l'état final

$$a_j(t) = e^{-\frac{\Gamma t}{2\hbar}} \tag{VI.152}$$

Si l'état initial φ_n est peu affecté par l'absorption de l'onde électromagnétique, on peut écrire

$$a_n(t) \sim a_n(0) \simeq 1$$

et l'équation (VI.48) devient :

$$\dot{a}_j(t) = \frac{1}{i\hbar}\langle\varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \varphi_n\rangle \; e^{\frac{i}{\hbar}(E_j-E_n)t} - \frac{\Gamma}{2\hbar}a_j(t) \tag{VI.153}$$

où le premier terme du membre de droite de la relation (VI.153) représente "l'accroissement" de l'état φ_j dû au phenomène d'absorption (l'augmentation de sa population), et le deuxieme terme est associé à sa "decroissance" (diminution de population) provoquée par sa "durée de vie radiative".

On obtient aisément[33] comme solution de l'equation VI.153 :

$$a_j(t) = A\ e^{-\frac{\Gamma t}{2\hbar}} + \frac{1}{i\hbar} \frac{\langle \varphi_j \mid \widehat{H}' \mid \varphi_n \rangle\ e^{\frac{i}{\hbar}(E_j - E_n)t}}{\frac{\Gamma}{2\hbar} + \frac{i(E_j - E_n)}{\hbar}} \tag{VI.154}$$

d'où, en admettant qu'en $t = 0 \quad a_j(0) = 0$, nous retrouvons bien pour des temps de mesure $t \gg \frac{\hbar}{\Gamma}$ l'expression

$$\mid a_j(t \gg) \mid^2 \simeq \frac{\mid \langle \varphi_j \mid H' \mid \varphi_n \rangle \mid^2}{\left\{(E_j - E_n)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}\right\}} \tag{VI.155}$$

qui est également une "Lorentzienne"[34]. Finalement, d'autres causes d'élargissement peuvent apparaître et ainsi accroître la largeur Γ. Ainsi, on peut montrer que l'élargissement "Döppler" provoqué par l'émission de rayonnement d'atomes soumis à des mouvements aléatoires donne lieu à une raie en forme de Gaussienne[35]

$$G(\omega) = G(\omega_0)\ e^{-\gamma(\omega - \omega_{n_0})^2} \tag{VI.156}$$

La figure VI.18 montre la différence de structure entre une raie du type "Lorentzienne" et une raie de type "Gaussienne".

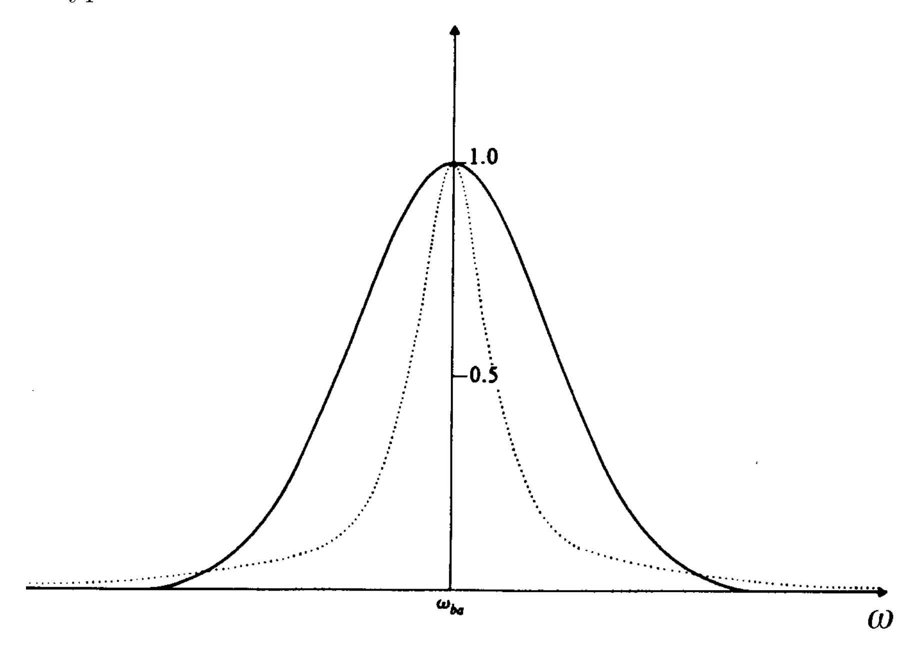


Figure VI.18 : *Comparaison entre une "Lorentzienne" $\mathcal{L}(\omega)$ (trait pointillé) et une Gaussienne $G(\omega)$ (trait continu).*

[33]En effet (voir cours de Mathématique) l'équation différentielle $\dot{y} + \alpha y = B\ e^{i\beta t}$ possède comme solution générale : $y = A\ e^{-\alpha t} + \frac{B\ e^{i\beta t}}{\alpha + i\beta}$

[34]Une dérivation élégante de $a_j(t)$ basée sur la théorie des transformées de Laplace se trouve dans l'ouvrage "Radiation and Noise in Quantum Electronics", William H. Louisell (Mc Graw Hill 1964).

[35]Voir également cours de Physique statistique, chapitre sur la théorie des fluctuations et, en particulier, le "mouvement Brownien".

VI.10 *Exercices*

1.

Dans quel cas le hamiltonien d'une particule chargée dans un champ magnétique s'écrit-il sous la forme (pour l'électron $e = -|e|$)

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} - \frac{e}{m_0 c}\hat{\vec{p}}.\widehat{\vec{A}} + \frac{e^2}{2m_0 c^2}\widehat{A}^2$$

Réponse : div $\vec{A} = 0$.

2.

Ecrire le hamiltonien $\widehat{H}$ d'une particule chargée, sans spin, plongée dans un champ magnétique constant et uniforme suivant l'axe $0z$. On définira le potentiel vecteur $\vec{A}$ dans

1. la jauge de Landau
2. la jauge symétrique
3. la jauge asymétrique

Quelles sont, dans chaque cas, les intégrales premières qui conduisent à la séparation des variables ?

3.

Montrer que les trois jauges, jauges de Landau et jauge symétrique, sont équivalentes, au gradient d'une fonction près.

4. Exercice résolu

Déterminer les états quantiques et les niveaux d'énergie d'un électron plongé dans un champ magnétique constant, uniforme (négligez l'interaction spin-orbite).
Dans la jauge de Landau ($\vec{A} = (-By, 0, 0); \text{div}\vec{A} = 0$), le hamiltonien s'écrit :

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m_0}\left[\hat{p}^2 - \frac{2e}{c}\hat{\vec{p}}.\hat{\vec{A}} + \frac{e^2}{c^2}\widehat{A}^2\right]$$

c.-à-d.

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}_y^2}{2m_0} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_0} + \frac{1}{2m_0}\left(\hat{p}_x + \frac{e}{c}B\hat{y}\right)^2$$

a. Intégrales premières

On vérifie du premier coup d'oeil que

$$[\hat{p}_x, \widehat{H}] = 0$$

et

$$[\hat{p}_z, \widehat{H}] = 0$$

parce que x et z n'apparaissent pas explicitement dans le hamiltonien : celui-ci est invariant sous l'effet d'une translation suivant $0x$ et $0z$.
Notons que l'opérateur d'une translation a suivant x s'écrit :

$$\widehat{T}_x(a) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x.a}$$

et la nouvelle fonction d'onde devient :

$$\Psi' = \widehat{T}_x(a)\Psi(x)$$

D'où :

$$\begin{aligned}
\vec{r'} = \widehat{T}_x\,\vec{r}\widehat{T}_x^{-1} &= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x.a}\ \vec{r}\ e^{\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x.a} \\
&= (e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x.a}\ \hat{x}\ e^{\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x.a}, \hat{y}, \hat{z}) \\
\text{mais } e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x.a}\ \hat{x}\ e^{\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x.a} &= \hat{x} - a.\frac{i}{\hbar}[p_x, \hat{x}] + \frac{a^2}{2}\frac{i}{\hbar}[\hat{p}_x, \frac{i}{\hbar}[\hat{p}_x, \hat{x}]]\ldots \\
&= \hat{x} - a
\end{aligned}$$

d'où $\widehat{T}_x\,\vec{r}\,\widehat{T}_x^{-1} = (\hat{x} - a, \hat{y}, \hat{z})$ correspond à une translation de a suivant $0x$.
De même, $\widehat{T}_z\,\vec{r}\,\widehat{T}_z^{-1} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z} - a)$ avec $\widehat{T}_z = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}_z.a}$.
On a $\widehat{T}_z\widehat{H}\widehat{T}_z^{-1} = \widehat{H}$ et $\widehat{T}_x\widehat{H}\widehat{T}_x^{-1} = \widehat{H}$ puisque $[\hat{p}_z, \widehat{H}] = [\hat{p}_x, \widehat{H}] = 0$, donc $\widehat{H}$ est bien invariant vis-à-vis des translations suivant $0x$ et $0z$.

b. L'équation de Schrödinger

Elle s'écrit en représentation des coordonnées

$$\left\{\frac{\hat{p}_y^2}{2m_0} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_0} + \frac{1}{2m_0}\left[\hat{p}_x + \frac{|e|}{c}B_0\hat{y}\right]^2\right\}\Psi = E\Psi$$

où $\omega_c = \frac{|e|B_0}{m_0 c}$ est la pulsation cyclotron.
Les relations de commutation discutées au point **(a)** montrent que $\widehat{H}$ et $\hat{p}_x$, de même que $\widehat{H}$ et $\hat{p}_z$, ont les mêmes vecteurs propres.

On peut donc écrire :

$$\Psi(\vec{r}) = \varphi_{p_x}(x).\Phi(y).\varphi_{p_z}(z)$$

avec

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Psi(\vec{r}) = p_x\Psi(\vec{r}) \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\varphi_{p_x}}{dx} = p_x\ \varphi_{p_x}(x),$$

De même

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\varphi_{p_z}(z) = p_z\ \varphi_{p_z}(z)$$

D'où[36]

$$\varphi_{p_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\frac{p_x}{\hbar}x},$$

avec

$$p_x = \hbar k_x$$

et

$$\varphi_{p_z}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\frac{p_z}{\hbar}z} \qquad \text{(solutions normalisées)}$$

avec

$$p_z = \hbar k_z$$

Si nous portons $\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi}e^{i\frac{p_x x + p_z z}{\hbar}}\Phi(y)$ dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2\Phi}{dy^2} + \frac{m_0^2\omega_c^2}{2m_0}\left[y + \frac{p_x}{m_0\omega_c}\right]^2\Phi(y) = \left(E - \frac{p_z^2}{2m_0}\right)\Phi(y)$$

[36]Ces fonctions ont été normalisées en tenant compte de $\delta(k_x - k'_x) = \frac{1}{2\pi}\int dx\ e^{i(k_x - k'_x)x}$

Si on pose $\rho = y + \frac{p_x}{m_0\omega_c}$ et $E' = E - \frac{p_z^2}{2m_0}$, on obtient

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{d^2\Phi}{d\rho^2} + \frac{1}{2}m_0^2\omega_c^2\rho^2\Phi = E'\Phi$$

qui n'est autre que l'équation de Schrödinger de l'oscillateur harmonique, de fréquence ω_c et dont les solutions sont :

$$E'_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$$

et

$$\Phi_n(\rho) = [2^n n!\sqrt{r}\rho_0]^{-1/2} H_n\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) e^{-1/2(\rho/\rho_0)^2}$$

où

$$\rho_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_c}}$$

c. En résumé

Ce problème possède comme solution :
les niveaux d'énergie :

$$E_{n,p_z} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{p_z^2}{2m_0} \quad ; \quad \omega_c = \frac{|e|B_0}{m_0 c}$$

et les fonctions d'onde :

$$\Psi_{n,k_x,k_z}(\vec{r}) = \frac{[2^n n!\sqrt{2}\rho_0]^{-1/2}}{2\pi} e^{(k_x x + k_z z)} H_n\left(\frac{y + \frac{\hbar k_x}{m_0\omega_c}}{\rho_0}\right) e^{-1/2}\left(\frac{y + \frac{\hbar k_x}{m_0\omega_c}}{\rho_0}\right)^2$$

d. Remarques

- Les niveaux d'énergie sont caractérisés par deux nombres quantiques n et p_z :

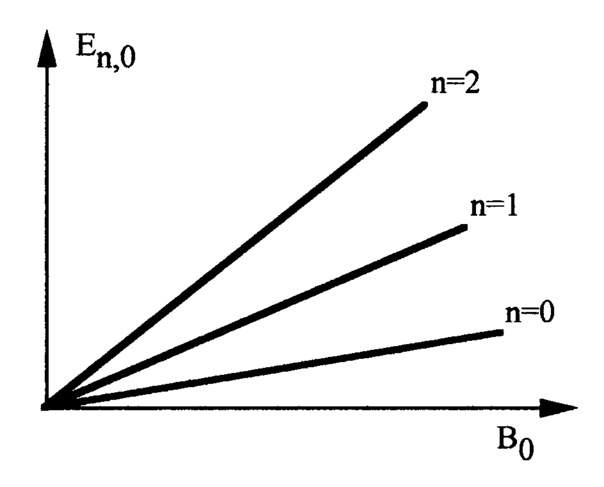
$$E_{n,p_z} = (2n+1)\mu_B B_0 + \frac{p_z^2}{2m_0}$$

où

$\mu_B = \dfrac{\hbar|e|}{2m_0 c}$ est le magnéton de Bohr, qui vaut :

$\mu_B = 9,27\ 10^{-21}$ erg/Gauss $= 0,579\ 10^{-8}$ eV/Gauss.

- Les niveaux d'énergie sont constitués par des niveaux discrets, surmontés chacun par un continuum (p_z variant de $-\infty$ à $+\infty$). Les niveaux définis par $p_z = 0$ varient linéairement avec le champ magnétique B_0. Ces niveaux portent le nom de "niveaux de Landau" et sont reproduits sur la figure ci-dessous.



Niveaux de Landau

- Tous les niveaux sont dégénérés. E ne dépend pas de p_x. On pouvait prévoir cette dégénérescence en examinant le hamiltonien

$$H = \frac{p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{1}{2m}\frac{B_0^2 e^2}{c^2}\left(\hat{y} + \frac{c}{eB_0}p_x\right)$$

En effet, la transformation unitaire $\widehat{T}_y(\alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\hat{p}_y}$ transforme y en $y - \alpha$. Lorsqu'on choisit :

$$\alpha = \frac{c}{eB_0}p_x = \frac{\hbar c\, k_x}{|e|B_0} \quad ,$$

il vient

$$\widehat{H}' = e^{-\frac{i\alpha}{\hbar}\hat{p}_y}\widehat{H}e^{\frac{i\alpha}{\hbar}\hat{p}_y}$$
$$\widehat{H}' = \frac{\hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m_0} + \frac{1}{2m_0}\frac{B_0^2 e^2}{2m_0}\hat{y}^2, \text{ qui ne dépend plus de } p_x$$

Or, on sait qu'une transformation unitaire laisse invariant le spectre des valeurs propres d'un opérateur. Cela signifie que les valeurs propres de $\widehat{H}$ sont les mêmes que celles de $\widehat{H}'$, qui ne dépendent pas de p_x. Les énergies propres de $\widehat{H}$ ne dépendent donc pas de $p_x = \hbar\, k_x$.

- Le déplacement $\frac{p_x}{m_0\omega_c}$ de la coordonnée y possède une signification physique très précise : En effet, on suppose qu'un électron de charge e (négatif) entre suivant $0x$ dans le demi-plan $x \geq 0$, où règne le champ $\vec{B}_0$ dirigé suivant $0z$, comme le montre la figure ci-dessous. Il sera alors soumis à la force de Lorenz

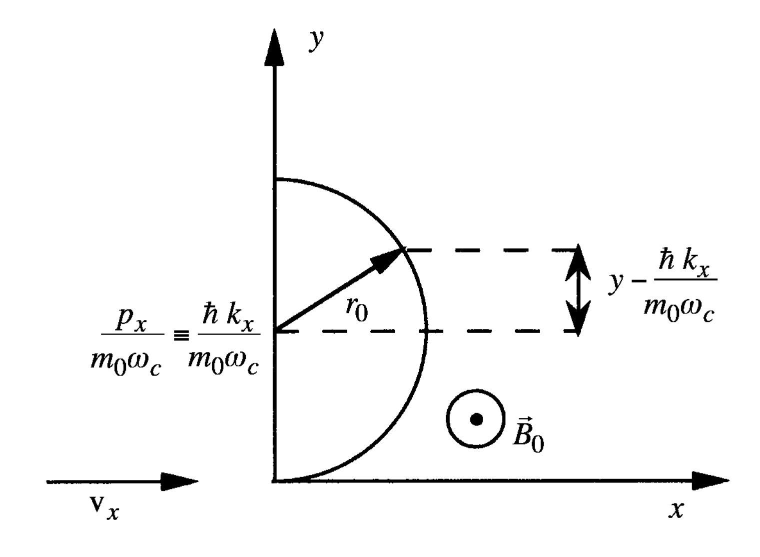
$$F_x = \frac{|e|}{c}\mathrm{v}_x.B_0 = \frac{|e|B_0}{m_0 c}p_x = \omega_c.B_0$$

Le rayon r_0 de sa trajectoire s'obtient en égalant F_x à la force centripète $m_0\frac{\mathrm{v}_x^2}{r_0}$. C'est-à-dire

$$\omega_c\, p_x = \frac{m_0}{r_0}\left(\frac{p_x}{m_0}\right)^2$$

D'où

$$r_0 = \frac{p_x}{m_0\omega_c} = \frac{\hbar\, k_x}{m_0\omega_c}$$



Trajectoire de l'électron soumis à la force de Lorentz F_x

5.

En utilisant les coordonnées sphériques, calculez les niveaux d'énergie d'une particule (sans spin) placée dans un champ magnétique constant et uniforme.

6.

Déterminez le spectre d'énergie d'une particule chargée (sans spin) qui se déplace à la fois dans un champ magnétique uniforme et dans un champ électrique uniforme, ces deux champs étant orthogonaux.

7.

Montrez qu'en présence d'un champ magnétique B, les composantes de l'opérateur vitesse satisfont aux relations de commutation

$$[\hat{\mathrm{v}}_x, \hat{\mathrm{v}}_y] = i\frac{e\hbar}{m^2c}B_z$$

et deux relations analogues par permutation circulaire des indices.

8.

Un électron placé dans un champ magnétique de 46 oersted décrit une circonférence de rayon $r_0 = 0,5$ cm. Quelle est sa longueur d'onde de de Broglie ?

9.

Déterminez de manière exacte les niveaux d'énergie d'un oscillateur plan et isotrope $[V(xy) = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2+y^2)]$ lorsqu'un champ magnétique uniforme agit perpendiculairement à ce plan. Examinez les cas limites de l'oscillateur harmonique isotrope bidimensionnel et de la particule libre dans un champ magnétique uniforme.

10.

Définissez des opérateurs $\hat{a}$ et $\hat{a}^+$ semblables à ceux qui ont été définis pour l'oscillateur harmonique unidimensionnel, pour écrire le hamiltonien d'un électron libre dans un champ magnétique (jauge de Landau).

11.

On applique un champ magnétique uniforme $\vec{B}_0$ dirigé suivant $0z$. Déterminez la probabilité $\mathcal{P}_0$ de trouver la particule dans l'état fondamental. Dessinez $\mathcal{P}_0$ en fonction de $\frac{\omega_c}{\omega_0}$ ($\omega_c = \frac{|e|B_0}{mc}$ est la fréquence angulaire cyclotron associée au proton).
Que devient $\mathcal{P}_0$ lorsqu'on remplace le champ magnétique $\vec{B}_0$ par un champ électrique, dirigé suivant $0x$.
Déterminez les intégrales premières du mouvement dans les trois cas : sans champs, avec un champ magnétique uniquement et avec un champ électrique uniquement. On a :

$$\int_0^\infty e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

12.

Un ion paramagnétique de spin 1 se trouve dans un réseau cristallin de symétrie trigonale. Son hamiltonien s'écrit :

$$H = D\, S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Déterminez les niveaux d'énergie et vecteurs d'états de ce système.

13. Application des arguments de symétrie aux transitions magnéto-optiques :

Une impureté hydrogénoïde se trouve dans un cristal qui possède la structure Zinc blende (groupe T_d). On soumet le cristal à une compression uniaxiale suivant l'axe $[1, 1, 1]$. Cette perturbation modifie l'environnement de l'impureté qui réduit la symétrie de T_d vers C_{3v}. Enfin on applique un champ magnétique dans la direction $[1, 1, 1]$. En vous basant sur des arguments de symétrie, que pouvez-vous dire du nombre de raies observées lors de l'absorption dipolaire électrique associée à la transition $|1s\rangle \rightarrow |2p\rangle$.

Suggestions : Il est utile de consulter les tableaux VI.1 et VI.2 ci-dessous. Ils fournissent les représentations irréductibles (Γ_α), charactères χ_α et fonctions de base des groupes T_d et C_{3v}.
Justifiez la réponse résumée ci-dessous.

	T_d	E	$3C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$(g = 24)$	Fonctions de bases	Fonctions de bases
Γ_1	A_1	$+1$	$+1$	$+1$	$+1$	$+1$		$x^2 + y^2 + z^2$	xyz
Γ_2	A_2	$+1$	$+1$	$+1$	-1	-1			
Γ_3	E	$+2$	-1	$+2$	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2)\sqrt{3}(x^2 - y^2)$	
Γ_4	F_1	$+3$	0	-1	$+1$	-1	(S_x, S_y, S_z)		$[x(z^2 - y^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)]$
Γ_5	F_2	$+3$	0	-1	-1	$+1$	(x, y, z)	(yz, zx, xy)	$(x^3, y^3, z^3)[x(z^2 + y^2), y(z^2 + x^2), z(x^2 + y^2)]$

Tableau VI.1 :*Groupe* T_d

	C_{3v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	$g = 6$	Fonctions de base	Fonctions de base
Γ_1	A_1	$+1$	$+1$	$+1$	z	$x^2 - y^2, z^2$	$z^3, x(x^2 - 3y^2), z(x^2 - y^2)$
Γ_2	A_2	$+1$	$+1$	-1	S_z		$y(3x^2 - y^2)$
Γ_3	E_1	-2	-1	0	$(x, y)(-S_y, S_x)$	$(x^2 - y^2, xy)\ (xz, yz)$	$(xz^2, yz^2)\ (xyz, z(x^2 - y^2))\ (x(x^2 - y^2), y(x^2 - y^2))$

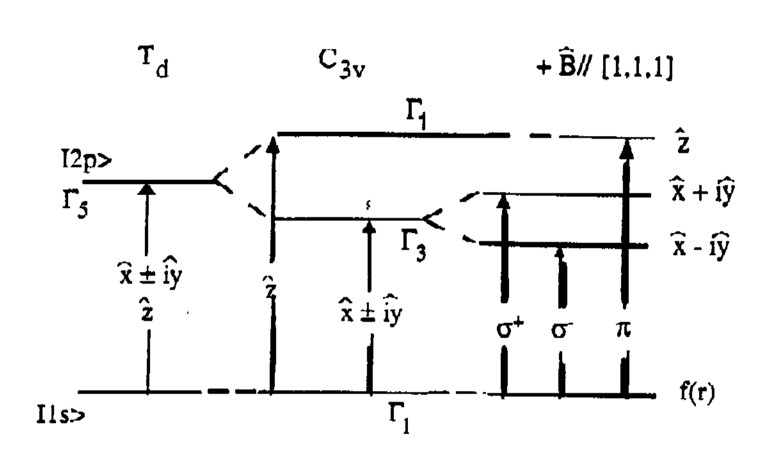
Tableau VI.2 :*Groupe* C_{3v}

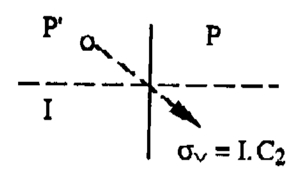
Remarquons que les fonctions de base sont associées aux fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène, comme le montre le tableau VI.3.

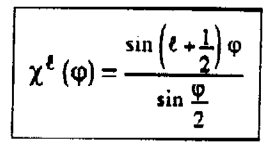
$D^{(0)}$	$\lvert s\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = Y_{00}$
$D^{(1)}$	$\lvert p_x\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-Y_{11}+Y_{1-1})$ $\lvert p_y\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y}{r} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11}+Y_{1-1})$ $\lvert p_z\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} = Y_{10}$
$D^{(2)}$	$\lvert d_{xz}\rangle = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xz}{r^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-Y_{21}+Y_{2-1})$ $\lvert d_{xy}\rangle = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xy}{r^2} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(Y_{22}+Y_{2-2})$ $\lvert d_{yz}\rangle = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{yz}{r^2} = \frac{i}{\sqrt{2}}(-Y_{21}+Y_{2-1})$ $\lvert d_{3z^2-r^2}\rangle = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{3z^2-r^2}{r^2} = Y_{20})$ $\lvert d_{x^2-y^2}\rangle = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22}+Y_{2-2})$
$D^{(3)}$	$\lvert f_{(5x^2-r^2)}\rangle = \sqrt{\frac{7}{4}\left(\frac{1}{4\pi}\right)}\frac{(5x^2-3r^2)x}{r^3} = \sqrt{\left(\frac{3}{16}\right)}(Y_{31}-Y_{3-1}) - \sqrt{\left(\frac{5}{16}\right)}(Y_{33}-Y_{3-3})$ $\lvert f_{(5y^2-3r^2)}\rangle = \sqrt{\frac{7}{4}\left(\frac{1}{4\pi}\right)}\frac{(5y^2-3r^2)y}{r^3} = -i\sqrt{\left(\frac{3}{16}\right)}(Y_{31}+Y_{3-1}) - i\sqrt{\left(\frac{5}{16}\right)}(Y_{33}+Y_{3-3})$ $\lvert f_{(5z^2-3r^2)}\rangle = \sqrt{\frac{7}{4}\left(\frac{1}{4\pi}\right)}\frac{(5z^2-3r^2)z}{r^3} = Y_{30}$ $\lvert f_{(x^2-z^2)}\rangle = \sqrt{\frac{7}{4}\left(\frac{15}{4\pi}\right)}\frac{(x^2-z^2)y}{r^3} = -i\sqrt{\left(\frac{5}{16}\right)}(Y_{31}+Y_{3-1}) + i\sqrt{\left(\frac{3}{16}\right)}(Y_{33}+Y_{3-3})$ $\lvert f_{(x^2-y^2)}\rangle = \sqrt{\frac{7}{4}\left(\frac{15}{4\pi}\right)}\frac{(x^2-y^2)z}{r^3} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{32}+Y_{3-2})$ $\lvert f_{(y^2-z^2)}\rangle = \sqrt{\frac{7}{4}\left(\frac{15}{4\pi}\right)}\frac{(y^2-z^2)x}{r^3} = \sqrt{\left(\frac{5}{16}\right)}(Y_{31}-Y_{3-1}) + \sqrt{\left(\frac{3}{16}\right)}(Y_{33}-Y_{3-3})$ $\lvert f_{(xyz)}\rangle = \sqrt{\frac{7}{4}\left(\frac{15}{\pi}\right)}\frac{xyz}{r^3} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{32}-Y_{3-2})$

Tableau VI.3 :*Parties angulaires des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène classées suivant les représentations irréductibles du groupe des rotations $D^{(\ell)}$ ($\ell = 0, 1, 2, 3$).*

Transitions dipolaires entre états $|1s\rangle \rightarrow |2p\rangle$







$$\chi^{(1)}\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \frac{\sin\left(\frac{3}{2}\cdot\frac{2\pi}{3}\right)}{\sin\frac{2\pi}{6}} = (0)$$

$$\chi^{(1)}(\sigma_v) = (-1)^1 \frac{\sin\left(\frac{3}{2}\cdot\frac{2\pi}{2}\right)}{\sin\frac{2\pi}{4}} = 1$$

hν

ΔE

1s - 2p

hν

$\hat{x} \pm i\hat{y}$ $\hat{z}$

σ^- σ^+ π

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Fonctions de base
Γ_1	1	1	1	f(r) ; z
Γ_2	1	1	-1	
Γ_3	2	-1	0	x,y
$D^{(0)}$	1	1	1	f(r)
$D^{(1)}$	3	0	1	$\|2p_0\rangle, \|2p_{\pm1}\rangle$
$D^{(2)}$	5	-1	1	

$$a_\beta = \frac{1}{g}\sum_R \chi^*_\beta(R)\,\chi_\alpha(R)$$

$\sigma^- \rightarrow \langle 1s|\hat{x}+i\hat{y}|2p_{-1}\rangle$

$\sigma^+ \rightarrow \langle 1s|\hat{x}-i\hat{y}|2p_{+1}\rangle$

$\pi \rightarrow \langle 1s|\hat{z}|2p_0\rangle$

$D^{(1)} = \Gamma_1 + \Gamma_3$

$a_3 = \frac{1}{6}\{1.3.2 + 2.0.(-1) + 3.1.0\}$

$= 1$

Chapitre VII

Chapitre VII

Introduction à la théorie quantique non-relativiste des systèmes de particules identiques

VII.1 *Le formalisme général*

Considérons un système de N particules, dont certaines peuvent éventuellement être de même nature. Selon le schéma général de la mécanique quantique, les grandeurs physiques sont représentées par des opérateurs hermitiens et l'état du système à un instant donné par un vecteur d'état $\mid \Psi(t)\rangle$.

Nous désignerons respectivement les positions, impulsions et spins des N particules par les opérateurs.

$$\begin{aligned}
\{\hat{\vec{r}}\} &= \hat{\vec{r}}_1, \hat{\vec{r}}_2, \hat{\vec{r}}_3, \ldots \ \hat{\vec{r}}_N \\
\{\hat{\vec{p}}\} &= \hat{\vec{p}}_1, \hat{\vec{p}}_2, \hat{\vec{p}}_3, \ldots \ \hat{\vec{p}}_N \\
\{\hat{\vec{S}}\} &= \hat{\vec{S}}_1, \hat{\vec{S}}_2, \hat{\vec{S}}_3, \ldots \ \hat{\vec{S}}_N
\end{aligned} \tag{VII.1}$$

Par ailleurs, nous savons que les relations d'indétermination, affectant par exemple la mesure simultanée de la position et de l'impulsion d'*une particule*, présentent un caractère *purement cinématique*. Elles ne dépendent pas des forces s'exerçant sur la particule considérée et, par conséquent, pas non plus des autres particules, sources de ces forces. On a donc toute raison d'admettre que la mesure simultanée de deux grandeurs physiques, position ou impulsion, attachées à des *particules différentes*, n'est soumise à aucune relation d'indétermination.

Nous sommes ainsi amenés à postuler que les commutateurs entre les opérateurs (VII.1) attachés à des particules différentes sont nuls[1].

[1] Voir également chapitre III : Structure de l'espace de Hilbert.

Dans la *représentation des coordonnées*, une “composante du vecteur” d'état $\mid \Psi(t)\rangle$ s'écrit dans les notations adoptées en (VII.1) :

$$\langle\{\vec{r}\};\{\vec{S}\} \mid \Psi(t)\rangle = \Psi\bigg(\{\vec{r}\};\{\vec{S}\};t\bigg) \tag{VII.2}$$

où Ψ est appelée fonction d'onde du système des N particules. On remarquera que celle-ci est définie, non dans l'espace à trois dimensions E_3, mais bien dans un espace à $3N$ dimensions, $E_3 \otimes E_3 \ldots \otimes E_3$ appelé “espace de configuration”. La généralisation des raisonnements développés au chapitre II conduit immédiatement à interpréter la quantité

$$\left|\Psi\bigg(\{\vec{r}\};(\{\vec{S}\};t\bigg)\right|^2\{d\vec{r}\} \tag{VII.3}$$

comme la probabilité de trouver, à l'instant t, la première particule dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$, situé au point $\vec{r}_1$, avec un spin $\vec{S}_1$, la deuxième particule dans $d\vec{r}_2$, situé en $\vec{r}_2$, avec un spin $\vec{S}_2$, et ainsi de suite. On en déduit la condition de normalisation

$$\langle\Psi(t) \mid \Psi(t)\rangle = \sum_{\{S\}}\int\left|\Psi\bigg(\{\vec{r}\};(\{\vec{S}\};t\bigg)\right|^2\{d\vec{r}\} = 1, \tag{VII.4}$$

la sommation étant effectuée sur tous les spins et l'interation sur tout l'espace de configuration. Enfin, les positions et impulsions sont alors représentées par les opérateurs :

$$\hat{\vec{r}}_j = \vec{r}_j \ ; \ \hat{\vec{p}}_j = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\vec{r}_j} \tag{VII.5}$$

De la même manière, dans la *représentation des impulsions*, une “composante” de $\mid \Psi(t)\rangle$ s'écrit :

$$\langle\{\vec{p}\};\{\vec{S}\} \mid \Psi(t)\rangle = \varphi\bigg(\{\vec{p}\};\{\vec{S}\};t\bigg) \tag{VII.6}$$

et l'expression

$$\left|\varphi\bigg(\{\vec{p}\};\{\vec{S}\};t\bigg)\right|^2\{d\vec{p}\} \tag{VII.7}$$

représente la probabilite pour que, à l'instant t, le vecteur impulsion de la première particule pointe à l'intérieur de l'élément de volume $d\vec{p}_1$ situé au point $\vec{p}_1$ de l'espace des impulsions, et que celle-ci possède un spin $\vec{S}_1$, pour que le vecteur impulsion de la seconde particule pointe dans $d\vec{p}_2$, situe en $\vec{p}_2$, et que celle-ci possède un spin $\vec{S}_2$, et ainsi de suite.

La condition de normalisation s'ecrira donc

$$\langle \Psi(t) \mid \Psi(t) \rangle = \sum_{\{S\}} \int \left| \varphi\left(\{\vec{p}\}; \{\vec{S}\}; t \right) \right|^2 \{d\vec{p}\} \tag{VII.8}$$

Le passage de la représentation $|p\rangle$ à la représentation $|r\rangle$ s'effectue alors par la relation

$$\Psi\left(\{\vec{r}\}; \{\vec{S}\}; t \right) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3N}{2}}} \int e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1.\vec{r}_1 + \vec{p}_2.\vec{r}_2 + \cdots + \vec{p}_N.\vec{r}_N)} \Psi\left(\{\vec{p}\}; \{\vec{S}\}; t \right) \{d\vec{p}\} \tag{VII.9}$$

et la transformation de la représentation $|r\rangle$ vers la représentation $|p\rangle$ est donnée par

$$\Psi\left(\{\vec{p}\}; \{\vec{S}\}; t \right) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3N}{2}}} \int e^{-\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1.\vec{r}_1 + \vec{p}_2.\vec{r}_2 + \cdots + \vec{p}_N.\vec{r}_N)} \Psi\left(\{\vec{r}\}; \{\vec{S}\}; t \right) \{d\vec{r}\} \tag{VII.10}$$

Dans une théorie non relativiste, on peut considérer les interactions entre particules comme instantanées et le hamiltonien est alors de la forme

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i + \hat{V} \tag{VII.11}$$

où $\hat{V}$ est l'énergie d'interaction mutuelle des N particules que l'on approche le plus souvent par une somme d'interactions binaires :

$$\hat{V} = \sum_{i<j} V_{ij} \tag{VII.12}$$

et $\hat{H}_i$ représente l'énergie de la i^{e}particule de masse m_i considérée isolément

$$\hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + U_i \tag{VII.13}$$

U_i étant l'interaction entre cette particule et un champ extérieur.

Par exemple, le hamiltonien d'un système d'électrons plongés dans un champ électrostatique vaut :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + e\ \hat{A}_0(\vec{r}_i) \right\} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{VII.14}$$

le champ électrostatique i étant décrit[2] par le potentiel scalaire $\hat{A}_0(\vec{r}_i)$. Bien entendu, nous avons ici omis l'existence des interactions ternaires, quaternaires, etc., qui n'est nullement impensable, mais cependant très difficilement mesurable.

Finalement, en suivant les raisonnements développés au chapitre III, on est amené à l'équation d'évolution

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{d \mid \Psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H} \mid \Psi(t)\rangle \qquad \text{(VII.15)}$$

et l'équation aux valeurs propres de Schrödinger

$$\hat{H} \mid \Psi(t)\rangle = E \mid \Psi(t)\rangle \qquad \text{(VII.16)}$$

VII.2 *Séparation du mouvement du centre de gravité*

Nous avons appris en mécanique classique que l'étude du mouvement d'un système de particules subit une simplification importante lorsqu'il est possible d'analyser séparément le mouvement du centre de gravité et le mouvement interne du système autour du centre de gravité. Cette simplification se produit également en présence d'un champ extérieur uniforme. Une situation similaire se présente en mécanique quantique.

Introduisons comme en mécanique classique la position $\vec{R}$ du centre de gravité, mais cette fois par l'opérateur :

$$\hat{\vec{R}} = \frac{1}{M}\sum_{j=1}^{N} m_j \hat{\vec{r}}_j \qquad \text{(VII.17)}$$

et l'opérateur d'impulsion $\hat{\vec{P}}$

$$\hat{\vec{P}} = \sum_{j=1}^{N} \hat{\vec{p}}_j \qquad \text{(VII.18)}$$

où

$$M = \sum_{j}^{N} m_j \qquad \text{(VII.19)}$$

est la masse totale du système.

[2]Ici, on néglige les interactions magnétiques.

On vérifie immédiatement les relations :

$$\frac{i}{\hbar}[\widehat{P}_x, \widehat{X}] = \frac{i}{\hbar}[\widehat{P}_y, \widehat{Y}] = \frac{i}{\hbar}[\widehat{P}_z, \widehat{Z}] = 1, \tag{VII.20}$$

$$[\widehat{X}, \widehat{Y}] = [\widehat{Y}, \widehat{Z}] = [\widehat{Z}, \widehat{X}] = 0, \tag{VII.21}$$

$$[\widehat{P}_x, \widehat{X}] = [\widehat{P}_y, \widehat{Y}] = [\widehat{P}_z, \widehat{Z}] = 0 \tag{VII.22}$$

Cherchons maintenant la transformation canonique qui permet de substituer à l'ensemble complet d'observables $\{\hat{\vec{r}}\} : \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_N$ un nouvel ensemble constitué des coordonnées du centre de gravité $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$ et de $3N-3$ opérateurs de position $\{\hat{\vec{\rho}}\}$ associés au mouvement interne, choisis de telle sorte que les trois premiers moments canoniquement conjugués soient précisément les composantes $\hat{P}_x, \hat{P}_y$ et $\hat{P}_z$ de l'impulsion totale, les autres $3N-3$ moments $\{\hat{\vec{\omega}}\}$ au mouvement interne étant des fonctions de $\{\hat{\vec{r}}\}$ et $\{\hat{\vec{p}}\}$ qui restent à déterminer[3].

En plus des relations de commutation (VII.20, VII.21 et VII.22), nous devons avoir

$$[\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{\rho}}_k] = 0 \quad ; \quad [\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{\omega}}_k] = 0 \qquad (k : 1, 2, \dots\ 3N-3) \tag{VII.23}$$

$$[\hat{\vec{\rho}}_k, \hat{\vec{\rho}}_\ell] = 0 \quad ; \quad [\hat{\vec{\omega}}_k, \hat{\vec{\omega}}_\ell] = 0 \tag{VII.24}$$

et

$$\frac{i}{\hbar}[\hat{\vec{\omega}}_k, \hat{\vec{\rho}}_\ell] = 1 \tag{VII.25}$$

Des relations (VII.23) il résulte que

$$\sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \hat{\vec{\rho}}_k}{\partial \vec{r}_j} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \hat{\vec{\omega}}_k}{\partial \vec{r}_j} = 0 \tag{VII.26}$$

En conséquence, les fonctions $\hat{\vec{\rho}}_k$ et $\hat{\vec{\omega}}_k$ doivent être invariantes vis-à-vis des *translations d'ensemble du système* ; en d'autres termes, ce sont des coordonnées *généralisées relatives.*

Il est particulièrement commode de choisir comme coordonnées internes les positions relatives de $N-1$ particules par rapport à la dernière

$$\hat{\vec{\rho}}_j = \vec{r}_j - \vec{r}_N \qquad (j : 1, 2, \dots\ N-1) \tag{VII.27}$$

[3]Voir également le cas particulier du paragraphe V.2.1.

On a alors, en désignant par $\hat{\vec{\omega}}_j$ le moment conjugué à $\hat{\vec{\rho}}_j$,

$$\hat{\vec{p}}_j = \frac{m_j}{M}\hat{\vec{P}} + \hat{\vec{\omega}}_j \qquad \text{(VII.28)}$$

$$\hat{\vec{p}}_N = \frac{m_N}{M}\hat{\vec{P}} - \sum_j^{N-1} \hat{\vec{\omega}}_j \qquad \text{(VII.29)}$$

Ainsi, $\hat{\vec{\omega}}_j$ est simplement l'impulsion de la j[e] particule dans le référentiel du centre de gravité et l'énergie cinétique totale est alors la somme de l'énergie cinétique du centre de gravité

$$\widehat{T}_G = \frac{\hat{P}^2}{2M} \qquad \text{(VII.30)}$$

et de l'énergie cinétique interne

$$\widehat{T}_I = \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\hat{\omega}_j^2}{2m_j} + \frac{(\sum_{j=1}^{N-1} \hat{\vec{\omega}}_j)^2}{2m_N} \qquad \text{(VII.31)}$$

tandis que l'énergie d'interaction est une fonction des $\vec{\rho}_j$.

Enfin, si le champ de force extérieur agissant sur le système est uniforme, l'énergie potentielle est également la somme de deux termes

$$\hat{U} = U_G(\vec{R}) + U_I(\{\vec{\rho}\}) \qquad \text{(VII.32)}$$

dont l'un ne dépend que de la position du centre de gravité, tandis que l'autre n'est fonction que des coordonnées relatives et représente la somme de l'énergie d'interaction mutuelle des particules du système et de l'énergie de couplage du mouvement interne avec le champ extérieur.

Le hamiltonien total s'écrit alors sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_G + \hat{H}_I \qquad \text{(VII.33)}$$

avec

$$\hat{H}_G = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \hat{U}_G(\vec{R}) \qquad \text{(VII.34)}$$

et

$$\hat{H}_I = \hat{T}_I + \hat{U}_I(\{\vec{\rho}\}) \qquad \text{(VII.35)}$$

Par suite de la décomposition de l'hamiltonien en une somme de deux termes, l'équation d'évolution du système

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt} \mid \Psi(t)\rangle = \hat{H} \mid \Psi(t)\rangle \tag{VII.36}$$

se sépare elle-même en deux équations distinctes associées, l'une à l'évolution de l'état du centre de gravité, l'autre à celle de l'état interne :

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt} \mid \Psi_G(t)\rangle = \hat{H}_G \mid \Psi_G(t)\rangle \tag{VII.37}$$

et

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt} \mid \Psi_I(t)\rangle = \hat{H}_I \mid \Psi_I(t)\rangle, \tag{VII.38}$$

le vecteur d'état du système étant le produit tensoriel des vecteurs décrivant ces deux états partiels conjoints :

$$\mid \Psi(t)\rangle = \mid \Psi_G(t)\rangle \otimes \mid \Psi_I(t)\rangle \tag{VII.39}$$

Si $\hat{U}_G$ et $\hat{U}_I$ ne dépendent pas du temps, on pourra poser :

$$\mid \Psi(t)\rangle = \mid \Psi\rangle\ e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{VII.40}$$

$$\mid \Psi_G(t)\rangle = \mid \Psi_G\rangle\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_G t} \tag{VII.41}$$

$$\mid \Psi_I(t)\rangle = \mid \Psi_I\rangle\ e^{-\frac{i}{\hbar}E_I t} \tag{VII.42}$$

où l'énergie est la somme de celles du centre de gravité et du mouvement interne,

$$E = E_G + E_I \tag{VII.43}$$

dont la détermination se ramène aux problèmes de valeurs propres

$$\hat{H}_G \mid \Psi_G\rangle = E_G \mid \Psi_G\rangle \tag{VII.44}$$

$$\hat{H}_I \mid \Psi_I\rangle = E_I \mid \Psi_I\rangle \tag{VII.45}$$

Ce formalisme général se transcrit aisément dans une représentation quelconque.

Finalement, dans le cas particulier d'un problème à deux corps soumis à un champ uniforme, nous pouvons facilement vérifier que

$$\hat{\vec{p}} = \hat{\vec{r}}_1 - \hat{\vec{r}}_2 \tag{VII.46}$$

$$\hat{\vec{p}}_1 = \frac{m_1}{M}\vec{P} + \hat{\vec{\omega}} \tag{VII.47}$$

$$\hat{\vec{p}}_2 = \frac{m_2}{M}\vec{P} - \hat{\vec{\omega}} \tag{VII.48}$$

et le hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\widehat{P}^2}{2M} + \hat{U}_G(\vec{R}) + \frac{\hat{\omega}^2}{2\mu} + \hat{U}_I(\rho) \tag{VII.49}$$

où $\mu = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$ est la "masse réduite".

Le problème est alors formellement le même que si l'une des particules était supposée fixe, et l'autre douée de la masse réduite, la distance relative des particules restant inchangée, mais en fait, les deux particules interviennent de façon similaire. Cette sorte de symétrie disparaît dès qu'il y a plus de deux particules et il peut paraître alors assez arbitraire de faire jouer un rôle spécial à l'une des particules, à moins peut-être que la nature du problème ne nous y invite, comme c'est la cas pour un atome, où le noyau se distingue immédiatement du cortège électronique. C'est le cas de l'atome d'hélium, que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

Exercice 1 :

Appliquez la formulation générale conduisant à la séparation du mouvement du centre de masse pour justifier le traitement de l'atome d'hydrogène poursuivi au chapitre V.

VII.3 *Application à l'atome d'hélium*

VII.3.1 Le mouvement orbital

Considérons le système le plus simple composé de deux particules identiques (2 électrons), qui est l'atome d'hélium (cf. fig. VII.1).

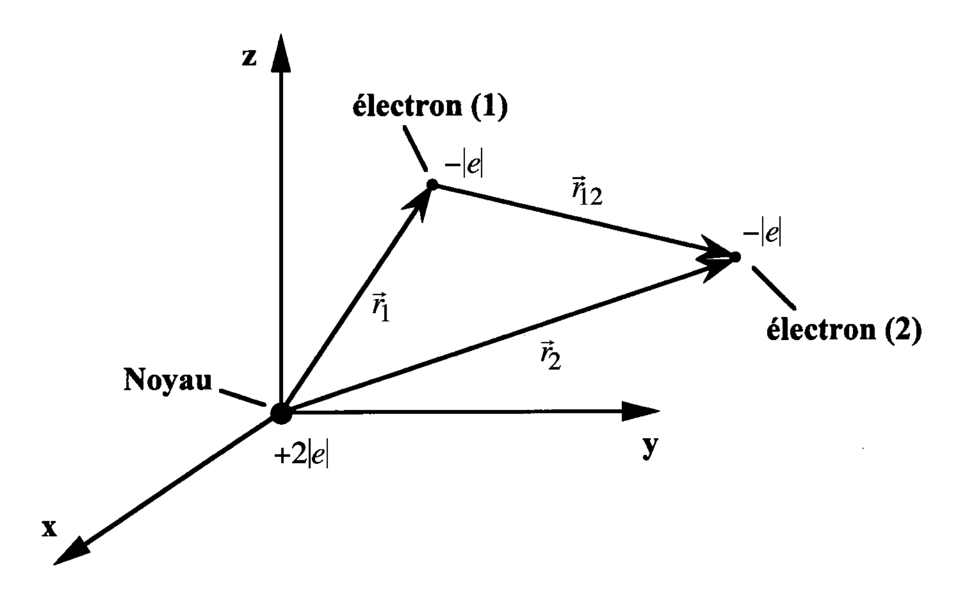


Figure VII.1 :*Atome d'hélium : Système composé d'un noyau de masse M et de charge $+2|e|$ et de deux électrons : (1) et (2) dont chacun possède une masse m_0 et une charge $-|e|$*

Les deux électrons interagissent entre eux et avec le noyau de charge $+2 \mid e \mid$. Tout comme pour l'atome d'hydrogène, nous négligerons l'énergie cinétique du noyau[4] vu sa grande masse ($\sim$ 1000 fois celle d'un des électrons). Moyennant cette approximation, l'équation de Schrödinger relative à l'atome d'hélium He s'écrit :

$$\left\{\frac{\hat{p}_1^2}{2m_0} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_0} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right\}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \qquad \text{(VII.50)}$$

où l'énergie potentielle comporte non seulement une contribution due à l'interaction entre chacun des électrons et le noyau, mais de plus un terme répulsif dû à l'interaction entre les deux électrons, c'est-à-dire dépendant de la distance $r_{12} = \mid \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \mid$. Si nous négligeons ce dernier terme, nous nous trouvons en présence de deux particules indépendantes (1) et (2) dont la fonction d'onde est un produit dans la représentation des coordonnées :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_i(\vec{r}_1).\varphi_j(\vec{r}_2) \qquad \text{(VII.51)}$$

[4]Voir Chap. VII.1, ce qui conduit à considérer uniquement le mouvement interne.

et l'énergie une somme

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j \tag{VII.52}$$

avec

$$\left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m_0} - \frac{2e^2}{r_1}\right)\varphi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_1) \tag{VII.53}$$

et

$$\left(\frac{\hat{p}_2^2}{2m_0} - \frac{2e^2}{r_2}\right)\varphi_j(\vec{r}_2) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}_2) \tag{VII.54}$$

Pour l'énergie de l'état fondamental ($\varepsilon_0 = -\frac{(Z^2 e^2)}{2a_0} = -Z^2 I_0$) (nous obtenons donc $E = -2.(2)^2 I_0 = -8 \times 13,6058 \sim -108,8$ eV ; alors que la valeur expérimentale vaut $-79,9$ eV. Cette différence importante résulte essentiellement du fait que nous avons négligé le terme d'interaction $\frac{e^2}{r_{12}}$. Si nous évaluons cette correction par la méthode de perturbation, il vient (au 1er ordre de perturbation)

$$\Delta E^{(1)} = \iint \varphi_0^*(\vec{r}_1).\varphi_0^*(\vec{r}_2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\varphi_0(\vec{r}_1).\varphi_0(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{VII.55}$$

où les fonctions d'onde individuelles $\varphi_0(\vec{r}_i)$ (sont des fonctions hydrogénoïdes relatives à l'état fondamental

$$\varphi_0(\vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{2r_1}{a_0}} \tag{VII.56}$$

d'où

$$\Delta E^{(1)} = \frac{1}{\pi^2}\left(\frac{2}{a_0}\right)^6 \int d\vec{r}_1 \, e^{-\frac{4r_1}{a_0}} \int d\vec{r}_2 \, e^{-\frac{4r_2}{a_0}} \frac{e^2}{\mid \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \mid} \tag{VII.57}$$

En utilisant la transformée de Fourier

$$\frac{1}{\mid \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \mid} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \, \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}}{k^2} \tag{VII.58}$$

on obtient aisément

$$\Delta E^{(1)} = \frac{5}{2}\frac{e^2}{2a_0} = \frac{5}{2} I_0 = \frac{5}{2}.13,6058 = 34,0145 \text{ eV}$$

c'est-à-dire

$$E = -108,8 + 34,0145 = -74,785 \text{ eV},$$

résultat qui est à 5,4% de la valeur expérimentale. Nous constatons donc que cette correction n'est pas négligeable du tout (43%) et que le calcul devrait être conduit à des ordres supérieurs. Par ailleurs, en utilisant la méthode variationnelle, moyennant une fonction d'essai du type

$$\Psi = A.e^{-\alpha(r_1+r_2)}$$

qui comporte un seul paramètre variationnel α, on obtient pour la valeur moyenne de l'énergie :

$$E = \frac{\langle \Psi \mid \hat{H} \mid \Psi \rangle}{\langle \Psi \mid \Psi \rangle}$$
$$E = \left(2\alpha^2 - \frac{27}{4}\alpha\right)\frac{e^2}{2a_0}$$

d'où

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0$$

conduit à l'expression

$$\alpha = \frac{27}{16}\frac{1}{a_0}$$

et finalement

$$E_{\text{minimum}} = -5,69\ I_0 = -77,417 \text{ eV}$$

C'est évidemment très encourageant car le résultat est à 2% de la valeur expérimentale dans le cas de l'atome d'hélium. Cependant, cette méthode, ainsi que la méthode de perturbation, deviennent très complexes dans le cas d'atomes à un grand nombre d'électrons. Nous verrons dans le paragraphe suivant que "Hartree" a élaboré une méthode ingénieuse qui permet de traiter ces atomes à un grand nombre d'électrons en faisant appel à la notion de "champ moyen".

VII.3.2 Effet du spin des particules

Jusqu'a présent, nous n'avons pas tenu compte du spin des électrons. Or nous avons vu au chapitre V que dans le cas d'un atome à un électron, le spin donnait lieu à des effets de structure fine et hyperfine. Par contre, dans le cas d'atomes à plusieurs électrons tels l'atome d'hélium, le spin a une influence directe sur le spectre d'énergie à cause du principe de symétrie (principe de Pauli) auquel doivent satisfaire ces électrons.

Le spin agissant dans un sous-espace différent de celui du mouvement orbital, l'espace des états du problème est le produit tensoriel de l'espace des états spatiaux et de l'espace des états spinoriels, que nous désignons symboliquement par :

$$|\Phi(q_1, q_2)\rangle = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle \otimes |\Xi(\vec{s}_1, \vec{s}_2)\rangle \tag{VII.59}$$

où $\vec{s}_1$ et $\vec{s}_2$ représentent respectivement le spin de la particule (1) et de la particule (2).

Par ailleurs, nous remarquons que le Hamiltonien(VII.50) est invariant par rapport à la permutation des deux électrons (1) et (2). Par conséquent, l'opérateur permutation $\hat{P}_{12}$ et l'opérateur hamiltonien commutent et par conséquent, les vecteurs d'état (VII.59) peuvent être classées en des vecteurs symétriques $|\Phi_S(\vec{q}_1, \vec{q}_2)\rangle$ et antisymétriques $|\Phi_A(\vec{q}_1, \vec{q}_2)\rangle$. Cependant le principe de symétrie impose un spectre de fonctions antisymétriques dans notre cas. On est donc conduit à chercher des vecteurs d'état antisymétriques du type :

$$|\Phi_A(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2)\rangle = |\Psi_{\begin{Bmatrix} A \\ S \end{Bmatrix}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle \otimes |\Xi_{\begin{Bmatrix} S \\ A \end{Bmatrix}}(\vec{s}_1, \vec{s}_2)\rangle \tag{VII.60}$$

Les états décrits par une composante spatiale antisymétrique $|\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle$ sont appelés des "états ortho", tandis que les états décrits par une composante spatiale symétrique $|\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle$ portent le nom "d'états para".

Pour raison de commodité, nous travaillerons dans la base des états spinoriels $|\ \xi_+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ [spin up ↑] et $|\ \xi_-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ [spin down ↓] , vecteurs propres de S_z et S^2. Nous avons vu au chapitre IV que les deux possibilités pour le choix de la partie spinorielle étaient "*l'état triplet symétrique*" :

$$|\Xi_s(\vec{s}_1, \vec{s}_2)\rangle = \begin{cases} |\ \xi_+(s_1)\rangle \otimes |\ \xi_+(s_2)\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\ \xi_+(s_1)\rangle \otimes |\ \xi_-(s_2)\rangle + |\ \xi_-(s_1)\rangle \otimes |\ \xi_+(s_2)\rangle) \\ |\ \xi_-(s_1)\rangle \otimes |\ \xi_-(s_2)\rangle \end{cases} \tag{VII.61}$$

et "*l'état singulet antisymétrique*"

$$|\Xi_A(\vec{s}_1, \vec{s}_1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\ \xi_+(s_1)\rangle \otimes |\ \xi_-(s_2)\rangle - |\ \xi_-(s_1)\rangle \otimes + |\ \xi_+(s_2)\rangle) \tag{VII.62}$$

Par ailleurs, de l'étude de la partie spatiale dans la représentation des coordonnées, il résulte que les fonctions $\Psi_{\begin{Bmatrix} S \\ A \end{Bmatrix}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ peuvent être représentées par des produits de fonctions d'onde individuelles $\varphi_i(\vec{r}_1).\varphi_j(\vec{r}_2)$ (i et j désignant l'état quantique), solution de l'équation de Schrödinger

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m_0} - \frac{2e^2}{r}\right)\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \tag{VII.63}$$

Lorsque $i = j$ (par exemple lorsque les deux électrons sont dans l'état fondamental), la seule possibilité est donc la fonction symétrique

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_i(\vec{r}_1).\varphi_i(\vec{r}_2) \tag{VII.64}$$

tandis que pour $i \neq j$ on a les deux possibilités

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_i(\vec{r}_1).\varphi_j(\vec{r}_2) + \varphi_i(\vec{r}_2).\varphi_j(\vec{r}_1)) \tag{VII.65}$$

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_i(\vec{r}_1).\varphi_j(\vec{r}_2) - \varphi_i(\vec{r}_2).\varphi_j(\vec{r}_1)) \tag{VII.66}$$

VII.3.3 Les deux électrons sont dans le même état spatial ($i = j$)

Dans ce cas, on doit donc nécessairement choisir pour la partie spinorielle le vecteur d'état $|\Xi_A(\vec{s}_1, \vec{s}_2)\rangle$ et l'on a affaire à un singulet qui sera un "état para" et qui porte le nom de "parahélium". Il s'ensuit :

$$\Phi_A(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_i(r_1).\varphi_i(r_2)(| \xi_+(s_1)\rangle \otimes | \xi_-(s_2) - | \xi_+(s_2)\rangle \otimes | \xi_-(s_1)\rangle\right) \tag{VII.67}$$

où l'énergie de l'état i, au premier ordre de perturbation, vaut :

$$E_i = 2\varepsilon_i + \varepsilon_c \tag{VII.68}$$

avec

$$\varepsilon_c = \langle \Phi_A \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Phi_A \rangle$$

$$\varepsilon_c = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \; \frac{e \mid \varphi_i(r_1) \mid^2 .e \mid \varphi_i(r_2) \mid^2}{r_{12}}$$

ε_c est la contribution dite *"coulombienne"* à l'énergie. Il s'agit de l'énergie potentielle que le système possède à la suite de la répulsion des électrons l'un par l'autre. En effet, on peut encore écrire :

$$\varepsilon_c = \int d\vec{r}_1 \; e \mid \varphi_i(r_1) \mid^2 . \int d\vec{r}_2 \; e \frac{\mid \varphi_i(r_2) \mid^2}{r_{12}}$$

qui fait bien apparaître la pondération de l'énergie de répulsion de deux électrons, situés à une distance mutuelle r_{12}, par leurs probabilités respectives de présence $\mid \varphi_i(r_1) \mid^2 d\vec{r}_1$ et $\mid \varphi_i(r_2) \mid^2 d\vec{r}_2$ dans les régions $d\vec{r}_1$ et $d\vec{r}_2$ de l'espace.

En remplaçant la notion de probabilité de présence d'un électron par celle de densité de charge

$$e \mid \varphi_i(\vec{r}) \mid^2 d\vec{r} = \rho_i(\vec{r})d\vec{r}$$

On est conduit à

$$\varepsilon_c = \int \rho_i(r_1)d\vec{r}_1 . \int d\vec{r}_2 \qquad , \frac{\rho_i(r_2)}{r_{12}}$$

expression aussi parlante.

Exercice 2 : Calculez ε_c lorsque $\varphi_i(r_1)$ représente l'état fondamental de l'atome d'hydrogène $(Z = 2)$.

Suggestion : se servir de la transformée de Fourier

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{2\pi^2} \int d\vec{k} \, \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}}{r_{12}}$$

Réponse :

$$\begin{aligned} \varepsilon_c &= \frac{5}{8}\left(\frac{2e^2}{a_0}\right) \\ &= \frac{5}{8}(2m_0c^2\alpha_0^2) \end{aligned}$$

où a_0 est le noyau de Bohr ; $\alpha_0 = 1/137$ est la constante de structure fine et $m_0c^2 \sim 0.511$ MeV.

VII.3.4 Les deux électrons sont dans des états spatiaux différents $(i \neq j)$

Dans ce cas, la fonction d'onde antisymétrique donne lieu à un triplet :

$$\Phi_A(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_i(\vec{r}_1).\varphi_j(\vec{r}_2) - \varphi_i(\vec{r}_2).\varphi_j(\vec{r}_1)]. \begin{cases} \mid \xi_+(s_1)\rangle \otimes \mid \xi_+(s_2)\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\mid \xi_+(s_1)\rangle \otimes \mid \xi_-(s_2)\rangle + \mid \xi_+(s_2)\rangle \otimes \mid \xi_-(s_1)\rangle) \\ \mid \xi_-(s_1)\rangle \otimes \mid \xi_-(s_2)\rangle \end{cases} \quad \text{(VII.69)}$$

qui constitue "l'état orthohélium", et un singulet

$$\Phi_s(\vec{r}_1, \vec{S}_1; \vec{r}_2, \vec{S}_2) =$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}\Big[\varphi_i(\vec{r}_1).\varphi_j(\vec{r}_2) + \varphi_i(\vec{r}_2).\varphi_j(\vec{r}_1)\Big] \otimes \Big(\mid \xi_+(S_1)\rangle \otimes \mid \xi_-(S_2)\rangle - \mid \xi_+(S_2)\rangle \otimes \mid \xi_-(S_1)\rangle\Big) \tag{VII.70}$$

qui constitue l'*état parahélium*.

L'énergie de l'état non perturbé est alors donnée par

$$E^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j \tag{VII.71}$$

et la correction d'énergie pour l'état singulet ε_S s'écrit :

$$\varepsilon_s = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \Phi_s^* \frac{|e|^2}{r_{12}} \Phi_s \tag{VII.72}$$

Or puisque l'opérateur $\frac{1}{r_{12}}$ n'agit pas sur les spins des électrons, il vient

$$\varepsilon_S = K_{12} + J_{12} \tag{VII.73}$$

où

$$K_{12} = e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\mid \varphi_i(\vec{r}_1) \mid^2 \mid \varphi_j(\vec{r}_2) \mid^2}{r_{12}} \tag{VII.74}$$

est l'énergie de Coulomb déjà rencontrée, tandis que J_{12} est l'*énergie d'échange* (ou intégrale d'échange)

$$J_{12} = e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \; \frac{\varphi_i^*(\vec{r}_1)\varphi_j^*(\vec{r}_2)\varphi_j(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_2)}{r_{12}} \tag{VII.75}$$

Cette contribution est essentiellement d'origine quantique et est une conséquence directe du *principe d'exclusion de Pauli.* Nous savons que son apparition est subséquente à l'indiscernabilité des particules identiques : on ne peut distinguer deux particules identiques dans une région de l'espace que si la probabilité pour que l'une des deux s'y trouve est complètement nulle. Dès que les paquets d'onde associés à deux particules identiques

se recouvrent, on "perd la trace" de chacune d'elles. Si dans une telle région (où il y a recouvrement, on détecte une particule, rien ne permet de dire qu'il s'agit de la particule numérotée (1) ou (2). Or dans l'expression de J_{12} on voit précisément apparaître les "densités de recouvrement" des orbitales i et j :

$$\rho_{ij}(\vec{r}_1) = e \mid \varphi_i^*(\vec{r}_1)\varphi_j(\vec{r}_1) \mid \text{ et } \rho_{ji}(\vec{r}_2) = e \mid \varphi_j^*(\vec{r}_2)\varphi_i(\vec{r}_2) \mid$$

dans chacune des deux régions de l'espace $d\vec{r}_1$ et $d\vec{r}_2$, respectivement.

Deux électrons étant l'un dans l'état i et l'autre dans l'état j, le produit des densités de recouvrement $\rho_{ij}(\vec{r}_1)\rho_{ji}(\vec{r}_2)$ est la probabilité de présence simultanée de l'un des électrons dans $d\vec{r}_1$ et de l'autre dans $d\vec{r}_2$ et l'intégrale d'échange J_{12} écrite de manière :

$$J_{12} = e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \, \frac{\rho_{ij}(\vec{r}_1)\rho_{ji}(\vec{r}_2)}{r_{12}}$$

apparaît bien comme une énergie d'interaction coulombienne entre les "densités de charge de recouvrement".

Vérifiez par un calcul analogue à celui de ε_s que la correction d'énergie pour l'état triplet ε_A s'écrit :

$$\varepsilon_A = K_{12} - J_{12} \tag{VII.76}$$

Il s'en suit que si J_{12} est positif (c'est le cas pour l'atome d'hélium et également en état solide pour un "ferromagnétique"), l'état triplet possède une énergie plus basse que l'état singulet (parahélium). Par contre, l'état liant pour la molécule d'hydrogène H_2 est un état singulet le "parahydrogène"[5].

La figure VII.2 représente le schéma des premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hélium. La partie (a) de cette figure indique les niveaux d'énergie résultant du modèle d'électrons indépendants. La partie (b) montre la modification due à l'énergie d'interaction de Coulomb (intégrale directe K_{12}). La partie (c) inclut également le terme d'échange (intégrale d'échange) donnant lieu à des énergies différentes pour l'état singulet et l'état triplet. Enfin, la partie (d) comprend en plus la correction spin-orbite qui a été amplifiée, car elle n'est que de l'ordre de 10^{-4} eV.

[5]Voir également les cours de Mécanique statistique et de Chimie physique.

L'énergie E_I est la valeur expérimentale de la 1re énergie d'ionisation, c'est-à-dire l'énergie après arrachement du premier électron. Au-delà de cette énergie, on est en présence d'un continuum dans lequel il peut y avoir apparition d'états résonnants tels que l'état $2s^2$.

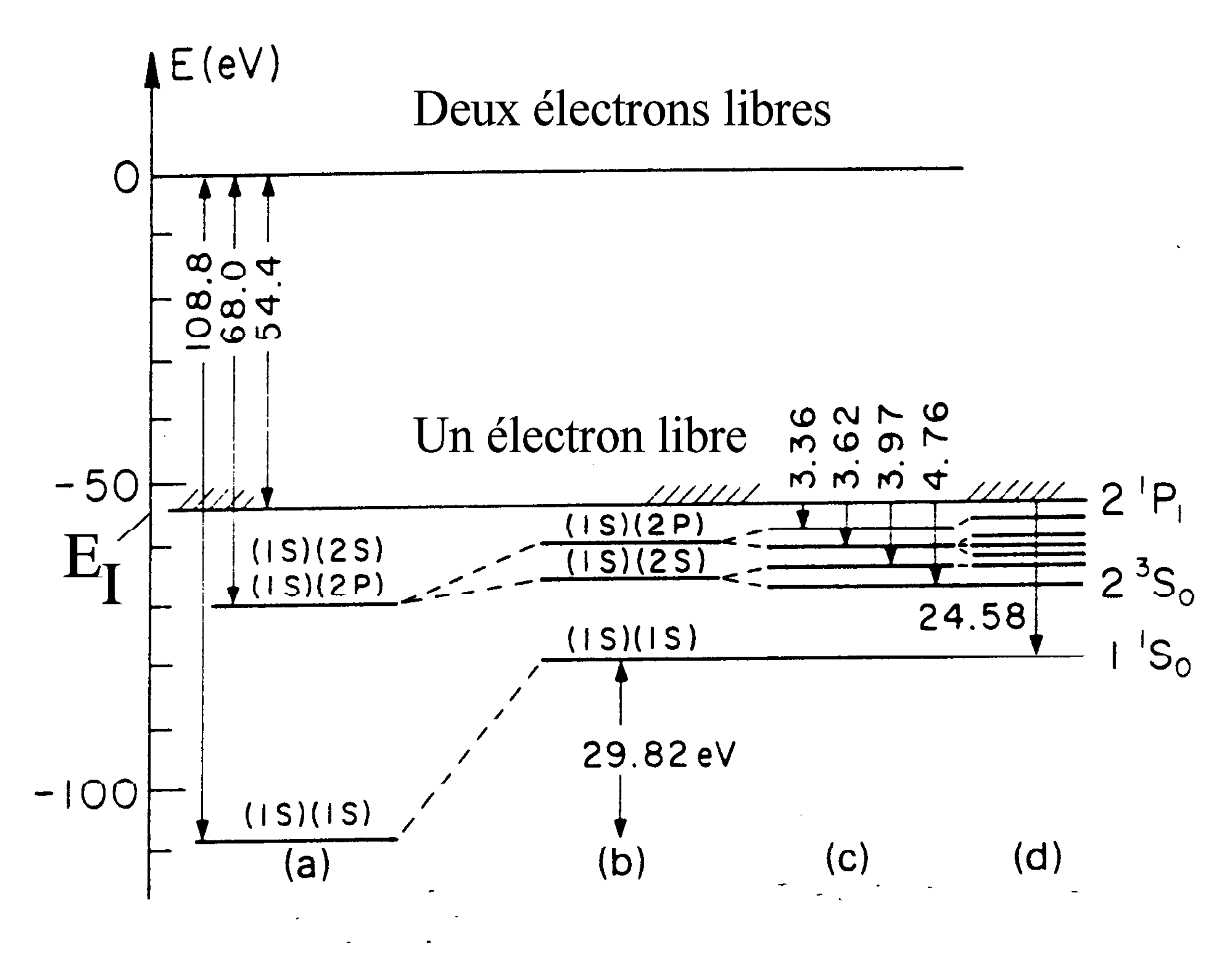


Figure VII.2 :*Schéma des premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hélium : (a) sans terme d'interaction ; (b) avec l'interaction coulombienne (intégrale coulombienne K) ; (c) avec en plus l'interaction d'échange ; (d) effet du couplage spin-orbite sur (c).*

La figure VII.3 décrit en détail la structure fine de l'atome d'hélium.

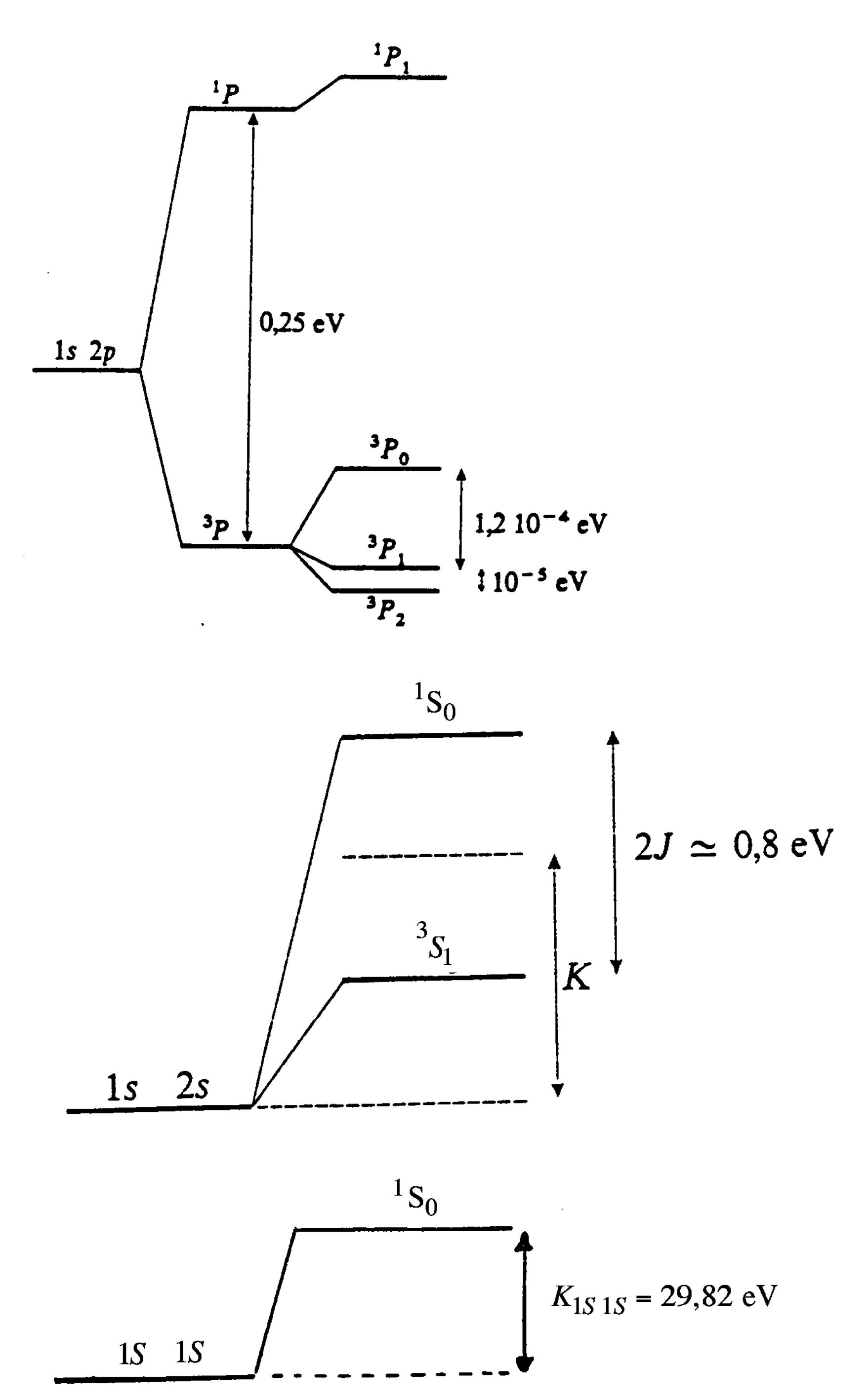


Figure VII.3 :*Structure fine de l'atome d'hélium*

VII.3.5 Interaction d'échange de Heisenberg et magnétisme

Notons que l'existence de l'énergie d'échange J_{12} a permis à W. Heisenberg[6] d'expliquer la vraie raison du *champ de Weiss* que P. Weiss[7] avait introduit de manière empirique pour expliquer le comportement ferromagnétique (substance à moment magnétique intrinsèque en l'absence de champ magnétique) observé à des températures $T < T_c$ (T_c est appelé température de Curie). Weiss supposait que le champ effectif agissant sur un dipôle magnétique placé dans un champ extérieur $\vec{B}$ était donné par

$$\vec{B}_{\text{eff.}} = \vec{B} + \alpha\vec{\mathcal{M}} \tag{VII.77}$$

où le terme $\alpha\vec{\mathcal{M}}$ est proportionnel à l'aimantation $\vec{\mathcal{M}}$, qui est introduit en analogie avec le champ local $\vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}$ en électrostatique. De cette manière, les niveaux d'énergie d'un dipôle magnétique de moment μ_m placé dans un champ extérieur sont donnés par l'expression

$$E = -\mu_m\, B_{\text{eff.}} = -\mu_m\, B - \mu_m\, \alpha M \tag{VII.78}$$

Cependant, les mesures en dessous du point critique T_c prédisaient dans ce cas des valeurs très élevées de α ($\alpha \sim 10^4$), c'est-à-dire des champs internes très intenses alors que la magnétostatique permettait des valeurs de $\alpha \sim \frac{4\pi}{3}$. La vraie raison physique du champ de Weiss $\alpha\vec{M}$ ne pouvait donc pas être expliquée à l'aide d'arguments de magnétostatique. C'est Heisenberg qui, en 1928, a découvert que c'était l'*énergie d'échange entre ions voisins* qui était responsable de ce champ interne. Des discussions précédentes, nous avons appris que la différence entre l'énergie de l'état à spins en parallèle $\varepsilon_A \equiv E_{\uparrow\uparrow}$ et celle à spins en antiparallèle $\varepsilon_s \equiv E_{\uparrow\downarrow}$ était donnée par :

$$\varepsilon_A - \varepsilon_s = -2J_{12} \tag{VII.79}$$

qu'on peut encore écrire, si l'on définit un opérateur,

$$\varepsilon_A - \varepsilon_s = \langle\hat{h}\rangle = -2J_{12}\; \vec{s}_1.\vec{s}_2 \tag{VII.80}$$

En effet, nous avons vu que

$$\begin{aligned} \vec{s}_1.\vec{s}_2 &= \frac{1}{2}\Big[(\vec{s}_1 + \vec{s}_2)^2 - s_1^2 - s_2^2\Big] \\ &= \frac{1}{2}\Big[s(s+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)\Big] \end{aligned}$$

[6]W. Heisenberg : Z. Physik **49**, 619 (1928).
[7]P. Weiss : J. Physique **6**, 667 (1907).

D'où, pour un état triplet $\Big[\uparrow\uparrow\Big]$, la valeur moyenne de l'opérateur $\vec{s}_1.\vec{s}_2$ vaut :

$$\Big[\vec{s}_1.\vec{s}_2\Big]_{\uparrow\uparrow} = +\frac{1}{4}$$

et pour un état singulet, on a :

$$\Big[\vec{s}_1.\vec{s}_2\Big]_{\uparrow\downarrow} = -\frac{3}{4}$$

C'est-à-dire

$$E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow} = -2J_{12}\left\{\frac{1}{4} - \left(-\frac{3}{4}\right)\right\} = -2J_{12}$$

Nous remarquons donc bien que si l'état $J_{12} > 0$, l'état $E_{\uparrow\uparrow}$ est énergétiquement plus bas que l'état $E_{\uparrow\downarrow}$, ceci correspond à "l'état ferromagnétique", tandis que $J_{12} < 0$ favorise énergétiquement l'état $E_{\uparrow\downarrow}$, c'est-à-dire que dans ce cas $E_{\uparrow\downarrow}$ est l'état le plus bas à basse température, ce qui correspond à "l'état antiferromagnétique". Notons que J_{12} et K_{12} sont du même ordre de grandeur mais J_{12} tend très vite vers zéro lorsque la distance entre les électrons (1) et (2) augmente. Dans un cristal, cette énergie est donc essentiellement *à courte portée*[8]. Ceci a donné lieu au modèle de Heisenberg pour l'explication de la transition de phase vers l'état *ferromagnétique*.

En effet, nous pouvons encore écrire pour l'état triplet et singulet

$$\begin{aligned}\hat{h} &= K_{12} - 2\left(\vec{s}_1.\vec{s}_2 + \frac{1}{4}\right)J_{12} \\ &= \left(K_{12} - \frac{J_{12}}{2}\right) - 2\ \vec{s}_1.\vec{s}_2\ J_{12}\end{aligned}$$

où le premier terme est indépendant de $\vec{s}_1$ et $\vec{s}_2$.

Ceci a conduit Heisenberg à proposer pour le Hamiltonien d'un système d'ions de spins $\vec{S}_i = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}_i$ plongé dans un champ magnétique $\vec{B}$ l'expression suivante :

$$\hat{H} = -\sum_{i,j}\frac{1}{2}J\vec{\sigma}_i\vec{\sigma}_j - \mu_B\vec{B}\sum_i\vec{\sigma}_i \qquad \text{(VII.81)}$$

VII.4 *L'approximation du champ self-consistant et la structure en couches de l'atome*

Nous pouvons conclure du paragraphe précédent que même le problème d'un atome à deux électrons ne peut être résolu exactement. Bien sûr dans ce cas, la méthode variationnelle permet d'obtenir des résultats très proches de la valeur exacte de l'énergie, lorsque

[8]Cette contribution est donc importante pour les ions des plus proches voisins.

la fonction d'essai contient un nombre élevé de paramètres variationnels judicieusement choisis. Cette méthode a d'ailleurs été appliquée à d'autres atomes ou ions légers tels que le lithium, ... etc. Cependant, pour des atomes lourds cette méthode devient très complexe. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe précédent, Hartree avait émis l'idée que, en première approximation, on devait pouvoir étudier individuellement le mouvement de chaque électron dans le champ de noyau et celui engendré par la distribution moyenne de charge des autres électrons. Pour que les fonctions d'ondes individuelles $\varphi_i(\vec{r}_i)$ ainsi obtenues soient acceptables, il faut que les densités de charge associées $e \mid \varphi_i(\vec{r}_i) \mid^2$ créent effectivement le même champ que celui qui a servi à les calculer; raison pour laquelle cette approximation est appelée "*méthode du champ self-consistant*".

Considérons un atome (ou un ion) composé d'un noyau de charge $Z \mid e \mid$ et de N électrons[9]. En l'absence de champ extérieur et lorsqu'on néglige les interactions magnétiques entre les spins des électrons et leur mouvement orbital, le hamiltonien du système des N électrons s'écrit[10] :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{p_i^2}{2m_0} - \frac{Z\,e^2}{r_i}\right) + \sum_{i<j=1}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{VII.82}$$

La fonction d'onde du système $\Phi(q_1, q_2, \ldots q_N)$ est alors solution de l'équation aux valeurs propres de Schrödinger :

$$\left[\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i}\right) + \sum_{i<j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}}\right]\Phi(\{q\}) = E\Phi(\{q\}) \tag{VII.83}$$

où nous avons utilisé les unités atomiques. L'ensemble des valeurs $\{q\}$ comportent les coordonnées spatiales $\vec{r_i}$ et les coordonnées de spin $\vec{s_i}$ des N électrons. Comme le système des particules indiscernables sont des "Fermions", les solutions $\Phi(\{q\})$ doivent être des fonctions antisymétriques, c'est-à-dire doivent changer de signe lorsque les coordonnées q_i de deux électrons du système sont échangées.

Comme le hamiltonien (VII.82) ne dépend pas des coordonnées du spin, il vient :

$$\Phi(q_1, q_2, \ldots q_N) = \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_N).\Xi(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \ldots \vec{S}_N) \tag{VII.84}$$

avec

$$\left[\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i}\right) + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}}\right]\varphi(\{\vec{r}\}) = E\varphi(\{\vec{r}\}) \tag{VII.85}$$

[9]Ainsi, pour un atome neutre $Z = N$ et dans le cas d'un ion de charge positif ou négatif, on a respectivement $Z > N$ ou $Z < N$.

[10]Ici nous admettons que le noyeau de charge $Z \mid e \mid$ est au repos et se trouve à l'origine du système d'axes cartésien tout comme dans le cas de la figure VII.1.

Afin de résoudre cette équation différentielle partielle à $3N$-dimensions de manière approchée, Hartree et Slater ont imaginé une *"approximation à champ central", qui est basée sur un modèle de particules indépendantes.* Ce modèle suppose que chaque électron se déplace dans un potentiel effectif de symétrie sphérique $V(r)$, qui représente l'attraction du noyau et la valeur moyenne de la répulsion coulombienne entre cet électron et les $N-1$ autres électrons.

Nous pouvons facilement évaluer ce potentiel pour $r \to 0$ ou $r \to \infty$. Lorsque l'électron se trouve au voisinage immédiat du noyau ($\vec{r} \to 0$), où l'action du nuage électronique est négligeable, on a sensiblement

$$V(r) \sim -\frac{Ze^2}{r}$$

tandis qu'à grande distance ($r \to \infty$), le champ agissant sur l'électron est pratiquement égal à celui d'un ion de charge $Z-(N-1)e$

de sorte qu'alors

$$\begin{aligned} V(r) &\sim -\frac{[Z-(N-1)]e^2}{r} \\ &\sim -\frac{\mid e \mid^2}{r} \qquad \text{pour } Z = N \end{aligned}$$

Il est clair dès à présent que ce potentiel, qui dépend de la densité de charge des autres $N-1$ électrons, sera donc également fonction de l'état d'excitation de ces électrons et un potentiel effectif unique ne pourrait expliquer le spectre total de l'atome (ion). Par contre, si l'on se limite à l'état fondamental et au 1er état excité, il est raisonnable de penser que le potentiel central $V(r)$ ne varie que très peu. Il s'agit donc d'écrire le hamiltonien (VII.82) sous la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}' \tag{VII.86}$$

avec

$$\hat{H}_c = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2_{r_i} + V(r_i) \right] \tag{VII.87}$$

et

$$\hat{H}' = \sum_{i<j=1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right) \tag{VII.88}$$

où $\hat{H}_c$ est la partie centrale (à symétrie sphérique) et $\hat{H}'$ contient essentiellement la partie non sphérique[11] qui provient de la répulsion coulombienne. Dans le cadre de "l'approximation à champ central", on néglige cette perturbation $\hat{H}'$.

[11]Notons que $\hat{H}'$ est cette fois réellement une faible perturbation par rapport à $\hat{H}_c$, même si N est grand.

L'équation de Schrödinger du système de N électrons devient alors :

$$\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 + V(r_i)\right]\Phi_c(\{\vec{r}\}) = E_c\Phi_c(\{\vec{r}\}) \qquad \text{(VII.89)}$$

c'est-à-dire est séparable en N équations à un électron et admet comme solution

$$\Phi_c = \varphi_{n_1}(\vec{r}_1).\varphi_{n_2}(\vec{r}_2)\ldots\ldots\varphi_{n_N}(\vec{r}_N) \qquad \text{(VII.90)}$$

et

$$E_c = \sum_{i}^{N}\varepsilon_{n_i} \qquad \text{(VII.91)}$$

où les orbitales individuelles $\varphi_{n_i}(\vec{r}_i)$ satisfont à l'équation
de Schrödinger à une particule[12] :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 + V(r_i)\right]\varphi_{n_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{n_i}\varphi_{n_i}(\vec{r}_i) \qquad \text{(VII.92)}$$

dont les fonctions propres sont de la forme

$$\varphi_{n_i}(\vec{r}_i) = R_{n,\ell}(r_i)Y_{\ell,m\ell}(\theta_i,\varphi_i) \qquad \text{(VII.93)}$$

où n_i représente l'ensemble des nombres quantiques :

$$n_i = \begin{cases} n = 1, 2, \ldots \\ \ell = 0, 1, 2, \ldots n-1 \\ m_\ell = -\ell, \ldots + \ell \end{cases}$$

Remarquons qu'à cause de la forme du potentiel ($V(r) \neq -\frac{Z}{r}$) les énergies individuelles ε_{n_i} dépendront maintenant des nombres quantiques n et ℓ, même en l'absence d'effets relativistes et de l'interaction spin-orbite. Si nous voulons maintenant inclure le spin dans ce formalisme, nous devons plutôt travailler avec des fonctions d'ondes individuelles

$$\varphi_{\alpha_i}(q_i) = \varphi_{n_i}(\vec{r}_i).|\xi_{m_{S_i}=\pm\frac{1}{2}}(S_i)\rangle \qquad \text{(VII.94)}$$

où α_i désigne l'ensemble des nombres quantiques n_i et m_{S_i}, et où les fonctions d'onde de spin $|\xi(S_i)\rangle \rightarrow \xi_\pm$, sont généralement choisies dans la base qui diagonalise $\hat{S}_z$.

[12]Notons qu'il y a une analogie frappante avec l'atome d'hydrogène (Ψ_{n,ℓ,m_ℓ}) mais que cette fois $V(r)$ est différent de $-\frac{Z}{r}$.

De plus, nous savons que le principe de symétrie (Principe de Pauli) impose pour le système des N électrons un déterminant du type[13]

$$\Phi_c = \phi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(q_1) & \varphi_{\alpha_2}(q_1) & \cdots\cdots & \varphi_{\alpha_N}(q_1) \\ \varphi_{\alpha_1}(q_2) & \varphi_{\alpha_2}(q_2) & \cdots\cdots & \varphi_{\alpha_N}(q_2) \\ \vdots & & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_1}(q_N) & \varphi_{\alpha_2}(q_N) & \cdots\cdots & \varphi_{\alpha_N}(q_N) \end{vmatrix} \tag{VII.95}$$

qui porte le nom de “déterminant de Slater”.

Considérons par exemple l'état fondamental $(1s)^2 \rightarrow {}^1S$ de l'atome d'hélium, pour lequel les fonctions d'onde individuelles disponibles sont

$$\varphi_{1,0,0} \cdot \xi_+ \qquad \text{et} \qquad \varphi_{1,0,0} \cdot \xi_- \qquad ,$$

le déterminant s'écrit par conséquent :

$$\begin{aligned} \Phi_A(q_1, q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1,0,0}(r_1) \cdot \xi_+(1) & \varphi_{1,0,0}(r_1) \cdot \xi_-(1) \\ \varphi_{1,0,0}(r_2) \cdot \xi_+(2) & \varphi_{1,0,0}(r_2) \cdot \xi_-(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{1,0,0}(r_1) . \varphi_{1,0,0}(r_2) (\xi_+(1) . \xi_-(2) - \xi_+(2) . \xi_-(1)) \end{aligned} \tag{VII.96}$$

Il est facile de vérifier que le moment orbital total

$$\hat{\vec{L}} = \sum_{i=1}^{N} \hat{\vec{L}}_i \tag{VII.97}$$

et le spin total

$$\hat{\vec{S}} = \sum_{i=1}^{N} \hat{\vec{S}}_i \tag{VII.98}$$

commutent avec le hamiltonien de champ central $\hat{H}_c$. Il est donc possible d'obtenir une fonction propre de $\hat{H}_c$ qui est également fonction propre de $\hat{L}^2, \hat{S}^2$ et $\hat{L}_Z, \hat{S}_Z$ avec, comme valeurs propres respectivement $L(L+1)\hbar^2, S(S+1)\hbar^2$ et $M\hbar, M_S\hbar$. Par exemple, la fonction $\Phi_A(q_i, q_2)$ est une fonction propre de $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_Z$ et $\hat{S}_Z$.

[13] Comme la partie orbitale des fonctions individuelles possède la parité $(-1)^\ell$ lors d'une inversion $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$, le déterminant sera pair ou impair sous une transformation d'inversion lorsque $\sum_i \ell_i$ sera pair ou impair.

Exercice 3 :

Montrez que le déterminant de Slater (VII.95) est une fonction propre de $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_Z, \hat{S}_Z$?

En conclusion, dans le cadre de l'approximation de champ central, l'énergie totale d'un système dépend du nombre d'électrons qui occupent les niveaux d'énergies individuels ε_{n_i}, c'est-à-dire des nombres quantiques n et ℓ. Dans ce modèle, la structure électronique des atomes *"Aufbau der Atome"* est donc déterminée par les "*configurations électroniques*",

c'est-à-dire les distributions des électrons suivant leur valeur de n et ℓ. Ceci a donné lieu à la notion de *couches* et *sous-couches*. Généralement, une couche est composée par le nombre d'électrons, qui correspond à un n donné, tandis que la sous-couche correspond au nombre d'électrons égal à $2(2\ell + 1)$ relatif à un ℓ donné.

H (1)	:	$(1s)$
He (2)	:	$(1s)^2$
Li (3)	:	$(1s)^2(2s)$
Be (4)	:	$(1s)^2(2s)^2$
B (5)	:	$(1s)^2(2s)^2(2p)$
Na (11)	:	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)$
Mg (12)	:	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2$
K (19)	:	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)$
Ca (20)	:	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2$
Ni (28)	:	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^8(4s)^2$
Cu (29)	:	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)$
Ag (47)	:	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)$

Tableau VII.1 : *Configurations électroniques de quelques éléments.*

Le tableau VII.1 donne les configurations de quelques éléments. Par exemple, pour le sodium qui a 11 électrons, nous obtenons comme configuration $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)$. La première couche notée $K \rightarrow (1s)^2$ correspond à $n = 1, \ell = 0$, elle peut donc contenir $2(2\ell + 1) = 2$ électrons. La deuxième couche désignée par $L \rightarrow (2s)^2(2p)^6$ correspond à $n = 2$ d'où $\ell = 0$ et $\ell = 1$. Celle-ci est donc composée de deux sous-couches : la première de ces sous-couches est relative à $\ell = 0$ $[(2s)^2]$, c'est-à-dire contient donc 2 électrons et la deuxième à $\ell = 1$ $[2p^6]$, c'est-à-dire contient $2(2+1) = 6$ électrons, et ainsi de suite. De la structure du tableau VII.1 nous constatons que les niveaux d'énergie successivement remplis par des électrons ne se trouvent pas nécessairement dans l'ordre obtenu pour l'atome d'hydrogène. Par exemple, on peut montrer qu'un état $4s$ possède une énergie inférieure à l'état $3d$. Ceci est une conséquence de la forme du potentiel central $V(r)$ qui est différente de celle de l'atome d'hydrogène.

Finalement, une information supplémentaire est apportée par l'inclusion du spin dont l'effet n'apparaît cependant pas dans $\hat{H}_c$, mais bien dans le vecteur d'état du système des N électrons. On parle alors plutôt du "*terme*" qui, dans les notations de Russell-Saunders est désigné par les symboles

$$^{2S_H}\mathbf{L}_J$$

où $2S + 1$ indique la multiplicité du niveau et J le nombre quantique du moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Par exemple, l'état fondamental de l'atome neutre du Fer, qui correspond à $L = 2, S = 2$ et $J = 2 + 2 = 4$, est désigné par le "terme" $^5D_4$.

Les tableaux[14] VII.2.a, VII.2.b et VII.2.c fournissent les configurations électroniques, les termes et énergies associées à l'état fondamental des éléments (atomes neutres).

Le rayon orbital est exprimé en Angströms et correspond au maximum de la densité de probabilité de l'orbital extrême.

Z	Element	Configuration électronique	Terme spectroscopique	Energie d'ionisation (eV)	Rayon orbital
1	H	$1s$	$^2S_{1/2}$	13.505	0.529
2	He	$1s^2$	$^1S_0$	24.580	0.291
3	Li	$[He]2s$	$^2S_{1/2}$	5.390	1.586
4	Be	$[He]2s^2$	$^1S_0$	9.320	1.040
5	B	$[He]2s^22p$	$^2P_{1/2}$	8.296	0.776
6	C	$[He]2s^22p^2$	$^3P_0$	11.264	0.620
7	N	$[He]2s^22p^3$	$^4S_{3/2}$	14.54	0.521
8	O	$[He]2s^22p^4$	$^3P_2$	13.614	0.450
9	F	$[He]2s^22p^5$	$^2P_{3/2}$	17.42	0.396
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	$^1S_0$	21.559	0.354
11	Na	$[Ne]3s$	$^2S_{1/2}$	5.138	1.713
12	Mg	$[Ne]3s^2$	$^1S_0$	7.644	1.279
13	Al	$[Ne]3s^23p$	$^2P_{1/2}$	5.984	1.312
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	$^3P_0$	8.149	1.068
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	$^4S_{3/2}$	11.00	0.919
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	$^3P_2$	10.357	0.810
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	$^2P_{3/2}$	13.01	0.725
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	$^1S_0$	15.755	0.659
19	K	$[Ar]1s$	$^2S_{1/2}$	4.339	2.162
20	Ca	$[Ar]4s^2$	$^1S_0$	6.111	1.690
21	Sc	$[Ar]4s^23d$	$^2D_{3/2}$	6.56	1.570
22	Ti	$[Ar]4s^23d^2$	$^3F_2$	6.83	1.477
23	V	$[Ar]4s^23d^3$	$^4F_{3/2}$	6.74	1.401
24	Cr	$[Ar]4s3d^5$	$^7S_3$	6.76	1.453
25	Mn	$[Ar]4s^23d^5$	$^6S_{5/2}$	7.432	1.278
26	Fe	$[Ar]4s^23d^6$	$^5D_4$	7.896	1.227
27	Co	$[Ar]4s^23d^7$	$^4F_{9/2}$	7.86	1.181
28	Ni	$[Ar]4s^23d^8$	$^3F_4$	7.633	1.139
29	Cu	$[Ar]4s3d^{10}$	$^2S_{1/2}$	7.723	1.191
30	Zn	$[Ar]4s^23d^{10}$	$^1S_0$	9.391	1.065
31	Ga	$[Ar]4s^23d^{10}4p$	$^2P_{1/2}$	6.00	1.254
32	Ge	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$	$^3P_0$	8.13	1.090
33	As	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$	$^4S_{3/2}$	10.00	1.001
34	Se	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	$^3P_2$	9.750	0.918
35	Br	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$	$^2P_{3/2}$	11.84	0.851
36	Kr	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$	$^1S_0$	13.996	0.795
37	Rb	$[Kr]5s$	$^2S_{1/2}$	4.176	2.287
38	Sr	$[Kr]5s^2$	$^1S_0$	5.692	1.836
39	Y	$[Kr]4s^24d$	$^2D_{3/2}$	6.6	1.693
40	Zr	$[Kr]5s^24d^2$	$^3F_2$	6.95	1.593

Tableau VII.2.a

[14]Les valeurs sont issues de C.E. Moore, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards (US) et de Waber et Comer, J. Chem. Phys. **42**, 4116 (1965).

Z	Element	Configuration électronique	Terme spectroscopique	Energie d'ionisation (eV)	Rayon orbital
41	Nb	$[Kr]5s4d^4$	$^6D_{1/2}$	6.77	1.589
42	Mo	$[Kr]5s4d^5$	$^7S_3$	7.18	1.520
43	Tc	$[Kr]5s^24d^5$	$^6S_{5/2}$	–	1.391
44	Ru	$[Kr]5s4d^7$	$^5F_5$	7.5	1.410
45	Rh	$[Kr]5s4d^8$	$^4F_{9/2}$	7.7	1.364
46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	$^1S_0$	8.33	0.567
47	Ag	$[Kr]5s4d^{10}$	$^2S_{1/2}$	7.574	1.286
48	Cd	$[Kr]5s^24d^{10}$	$^1S_0$	8.991	1.184
49	In	$[Kr]5s^24d^{10}5p$	$^2P_{1/2}$	5.785	1.382
50	Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	$^3P_0$	7.332	1.240
51	Sb	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	$^4S_{3/2}$	8.64	1.193
52	Te	$[Kr]5s^24d^{10}5p^4$	$^3P_2$	9.01	1.111
53	I	$[Kr]5s^24d^{10}5p^5$	$^2P_{3/2}$	10.44	1.044
54	Xe	$[Kr]5s^24d^{10}5p^6$	$^1S_0$	12.127	0.986
55	Cs	$[Xe]6s$	$^2S_{1/2}$	3.893	2.518
56	Ba	$[Xe]6s^2$	$^1S_0$	5.210	2.060
57	La	$[Xe]6s^25d$	$^2D_{3/2}$	5.61	1.915
58	Ce	$[Xe](6s^24f5d)$	$(^3H_5)$	6.91	1.978
59	Pr	$[Xe](6s^24f^3)$	$(^4I_{9/2})$	5.76	1.942
60	Nd	$[Xe]6s^24f^4$	$^5I_4$	6.31	1.912
61	Pm	$[Xe](6s^24f^5)$	$(^6H_{5/2})$	–	1.882
62	Sm	$[Xe]6s^24f^6$	$^7F_0$	5.6	1.854
63	Eu	$[Xe]6s^24f^7$	$^8S_{7/2}$	5.67	1.826
64	Gd	$[Xe]6s^24f^75d$	$^9D_2$	6.16	1.713
65	Tb	$[Xe](6s^24f^9)$	$(^6H_{15/2})$	6.74	1.775
66	Dy	$[Xe](6s^24f^{10})$	$(^5I_8)$	6.82	1.750
67	Ho	$[He](6s^24f^{11})$	$(^4I_{15/2})$	–	1.727
68	Er	$[Xe](6s^24f^{12})$	$(^3H_6)$	–	1.703
69	Tm	$[Xe]6s^24f^{13}$	$^2F_{7/2}$	–	1.681
70	Yb	$[Xe]6s^24f^{14}$	$^1S_0$	6.2	1.658
71	Lu	$[Xe]6s^24f^{14}5d$	$^2D_{3/2}$	5.0	1.553
72	Hf	$[Xe]6s^24f^{14}5d^2$	$^3F_2$	5.5	1.476
73	Ta	$[Xe]6s^24f^{14}5d^3$	$^4F_{3/2}$	7.88	1.413
74	W	$[Xe]6s^24f^{11}5d^4$	$^5D_0$	7.98	1.360
75	Re	$[Xe]6s^24f^{14}5d^5$	$^6S_{5/2}$	7.87	1.310
76	Os	$[Xe]6s^24f^{14}5d^6$	$^5D_4$	8.7	1.266
77	Ir	$[Xe]6s^24f^{14}5d^7$	$^4F_{9/2}$	9.2	1.227
78	Pt	$[Xe]6s4f^{14}5d^9$	$^3D_3$	8.96	1.221
79	Au	$[Xe]6s4f^{14}5d^{10}$	$^2S_{1/2}$	9.223	1.187
80	Hg	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}$	$^1S_0$	10.434	1.126

Tableau VII.2.b

Z	Element	Configuration électronique	Terme spectroscopique	Energie d'ionisation (eV)	Rayon orbital
81	Tl	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p$	$^2P_{1/2}$	6.106	1.319
82	Pb	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	$^3P_0$	7.415	1.215
83	Bi	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$	$^4S_{3/2}$	7.287	1.295
84	Po	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$	$^3P_2$	8.43	1.212
85	At	$[Xe](6s^2 4f^{14} 4d^{10} 6p^5)$	$(^2P_{3/2})$	–	1.146
86	Rn	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	$^1S_0$	10.746	1.090
87	Fr	$[Rn](7s)$	$(^2S_{1/2})$	–	2.447
88	Ra	$[Rn]7s^2$	$^1S_0$	5.277	2.042
89	Ac	$[Rn]7s^2 6d$	$^2D_{3/2}$	6.9	1.895
90	Th	$[Rn]7s^2 6d^2$	$^3F_2$	–	1.788
91	Pa	$[Rn](7s^2 5f^2 6d)$	$(^4K_{11/2})$	–	1.804
92	U	$[Rn]7s^2 5f^3 6d$	$^5L_6$	4	1.775
93	Np	$[Rn](7s^2 5f^4 6d)$	$(^6L_{11/2})$	–	1.741
94	Pu	$[Rn](7s^2 5f^6)$	$(^7F_0)$	–	1.784
95	Am	$[Rn](7s^2 5f^7)$	$(^8S_{7/2})$	–	1.757
96	Cm	$[Rn](7s^2 5f^7 6d)$	$(^9D_2)$	–	1.657
97	Bk	$[Rn](7s^2 5f^9)$	$(^6H_{15/2})$	–	1.626
98	Cf	$[Rn](7s^2 5f^{10})$	$(^5I_8)$	–	1.598
99	Es	$[Rn](7s^2 5f^{11})$	$(^4I_{15/2})$	–	1.576
100	Fm	$[Rn](7s^2 5f^{12})$	$(^3H_6)$	–	1.557
101	Md	$[Rn](7s^2 5f^{13})$	$(^2F_{7/2})$	–	1.527
102	No	$[Rn](7s^2 5f^{14})$	$(^1S_0)$	–	1.581
103	Lw	$[Rn](7s^2 5f^{14} 6d)$	$(^2D_{3/2})$	–	–

Tableau VII.2.c

Jusqu'à présent, nous n'avons pas abordé la question : "Comment déterminer le potentiel central $V(r)$?". Plusieurs méthodes ont été développées. Les plus importantes sont les modèles de "Thomas-Fermi" et de "Hartree-Fock"[15]. La méthode développée indépendamment par Thomas et Fermi pour décrire l'état fondamental d'atomes (ions) lourds repose sur des considérations statistiques et semi-classiques. Cette méthode possède l'avantage de conduire à une équation universelle, qui peut être résolue numériquement et qui fournit directement le potentiel central $V(r)$ et la densité de charge électronique $\rho(r)$. Cette méthode est particulièrement efficace pour le calcul de l'énergie totale de l'atome mais fournit des résultats peu satisfaisants pour la détermination des énergies d'ionisation, c'est-à-dire les propriétés attachées aux électrons externes.

La méthode de champ self-consistant de Hartree-Fock est une méthode beaucoup plus puissante, très physique et par ailleurs, possède l'intérêt de reposer sur un *principe variationnel.* Cette méthode s'appuie sur le modèle des "particules indépendantes" et le "principe de Pauli". Elle optimise le déterminant de Slater Φ_A utilisé pour le système des N-électrons en cherchant les meilleures orbitales atomiques $\varphi_{n_i}(q_i)$ à l'aide de la méthode variationnelle appliquée sur la fonctionnelle

[15] Pour des détails supplémentaires sur ces méthodes, voir p.ex. B.H. Bransden and C.J. Jachain "Physics of Atoms and Molecules" (Ed. Longman, 1984) ou les appendices A et B de ce chapitre.

$$E(\phi_A) = \frac{\langle \phi_A \mid \hat{H}_c \mid \phi_A \rangle}{\langle \phi_A \mid \phi_A \rangle} \quad \text{(VII.99)}$$

On montre alors[16] que les orbitales individuelles $\varphi_{n_i}(q_i)$ doivent satisfaire un système d'équations aux valeurs propres de Schrödinger couplées :

$$\left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m_0} + V_{H-F}(r_i)\right]\varphi_{n_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{n_i}\varphi_{n_i}(\vec{r}_i) \quad \text{(VII.100)}$$

qui portent le nom de "*équation de Hartree-Fock*". Nous verrons que le potentiel de Hartree-Fock $V_{H-F}(r_i)$ possède une forme bien déterminée et représente le champ dans lequel se déplace le i^eélectron quand l'atome se trouve dans un état donné.

On obtient en appliquant le principe variationnel

$$V_{H-F}(r_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j\neq i}^{N} \int d\vec{r}_j \frac{\varphi^*_{n_j}(\vec{r}_j) \mid^2}{r_{ij}} - e^2 \sum_{j}^{N} \int d\vec{r}_j \frac{\varphi^*_{n_j}(\vec{r}_j)\varphi_{n_i}(\vec{r}_i)}{r_{ij}\varphi_{n_i}(\vec{r}_i)} \varphi_{nj}(\vec{r}_i).\delta_{\sigma_i\sigma_j} \quad \text{(VII.101)}$$

Le dernier terme[17] représente l'énergie d'échange entre l'électron considéré (le i^{e}) et les $N-1$ autres électrons. Ce terme n'est pas présent lorsqu'on néglige le spin, *c'est l'approximation dite de "Hartree"*. En pratique, ce potentiel est obtenu en résolvant l'équation de Hartree-Fock par itérations successives : on part d'une forme approchée des orbitales individuelles $\varphi_{n_i}(\vec{r}_i)$ pour déterminer le potentiel central $V_{H-F}(r_i)$. Dans une seconde étape, on résout les équations radiales de Hartree-Fock pour obtenir des meilleures orbitales individuelles et ensuite un meilleur potentiel central, et ainsi de suite jusqu'à obtenir une bonne convergence. C'est donc une *méthode self-consistante* dans la mesure où la fonction d'onde individuelle doit reproduire un potentiel optimum.

Finalement, cette approche fournit comme énergie

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{n_i} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\{J_{ij} - K_{ij}\} \quad \text{(VII.102)}$$

où K_{ij} se rapporte à "l'énergie directe" (énergie coulombienne)

$$K_{ij} = \int d\vec{r}_i \int d\vec{r}_j \mid \varphi_{n_i}(\vec{r}_i) \mid^2 \mid \varphi_{n_j}(\vec{r}_j) \mid^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{(VII.103)}$$

[16]Voir appendice B.

[17]Ce terme est différent de zéro lorsque le spin du j^{e} électron est parallèle au spin du i^{e} électron.

et J_{ij} est l'énergie d'échange

$$J_{ij} = \int d\vec{r}_i \int d\vec{r}_j \; \varphi^*_{n_i}(\vec{r}_i)\varphi^*_{n_j}(\vec{r}_j)\frac{e^2}{r_{ij}}\varphi_{n_i}(\vec{r}_j)\varphi_{n_j}(\vec{r}_i) \qquad \text{(VII.104)}$$

Afin de mieux apprécier la puissance de cette méthode et de se rendre compte de son caractère self-consistant, nous l'appliquerons maintenant à la détermination du niveau de l'état fondamental de l'atome d'hélium.

Lorsqu'on néglige le spin, la fonction d'onde du système est de la forme (fonction d'onde de Hartree) :

$$\Phi_H = \varphi_{n_1}(r_1).\varphi_{n_2}(r_2) \qquad \text{(VII.105)}$$

où l'orbitale individuelle $\varphi_{n_1}(r_1)$ doit satisfaire à l'*équation de Hartree* :

$$\left[\frac{\hat{p}_1^2}{2m_0} - \frac{2e^2}{r_1} + V(r_1)\right]\varphi_{n_1}(r_1) = \varepsilon_{n_1}\varphi_{n_1}(r_1) \qquad \text{(VII.106)}$$

et $\varphi_{n_2}(r_2)$ à une équation similaire.

Notons, qu'en général, il faut résoudre des équations couplées, mais comme pour l'état fondamental, la fonction d'onde $\varphi_{n_2}(r_2)$ est également une fonction du type $\mid 1S\rangle$; il y a donc seulement une équation aux valeurs propres de Schrödinger à résoudre dans ce cas. Hartree choisit comme potentiel $V(r_1)$, l'énergie d'interaction coulombienne directe entre l'électron (1) et la densité de charge, moyenne de l'électron (2), c'est-à-dire[18]

$$V(r_1) = -\mid e \mid \int \frac{-\mid e \mid \mid \varphi_{n_2}(r_2) \mid^2}{\mid \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \mid} d\vec{r}_2 \qquad \text{(VII.107)}$$

d'où le potentiel vaut

$$V_H(r_1) = -\frac{2 \mid e \mid^2}{r_1} + V(r_1)$$

Le problème est donc de trouver la valeur propre ε_{n_1} et la fonction propre $\varphi_{n_1}(r_1)$ correspondant à l'état le plus bas (et de manière similaire pour ε_{n2} et $\varphi_{n_2}(r_2)$). Nous ne pouvons évidemment pas espérer une solution analytique du problème. Généralement, une telle équation intégro-différentielle (VII.106) est résolue par itérations successives. On part donc d'une fonction $\varphi_{n_2}(r_2)$ aussi proche que possible de la solution exacte, par exemple avec la fonction d'essai

$$\varphi_{n_2}(r_2) = \frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\alpha r_2} \qquad (\alpha = \frac{27}{16}\frac{1}{a_0}) \qquad \text{(VII.108)}$$

[18]Remarquons que pour l'état fondamental, le potentiel est effectivement à symétrie sphérique.

obtenue au paragraphe VII.3.1. On calcule ensuite $V(r_1)$ puis cherche une solution numérique de l'équation de Hartree pour trouver une meilleure fonction $\varphi_{n_1}(r_1)$ et l'énergie $\varepsilon_{n_1} = \varepsilon_0$. Ce processus est répété autant de fois qu'il est nécessaire pour qu'une itération suivante fournisse pratiquement la même orbitale individuelle. Les solutions finales pour $\varepsilon_0, \varphi_{n_1}(r_1)$ et $\varphi_{n_2}(r_2)$ sont alors appelées des *solutions self-consistantes* et, par conséquent, le champ dans lequel est plongé chacun des deux électrons peut être caractérisé comme un "champ self-consistant".

Exercice 4 :

Déterminez $V_H(r_1)$ en utilisant la fonction d'essai (VII.108).
Montrez qu'on obtient le potentiel suivant :

$$V_H(r_1) = -2\frac{|e|^2}{r_1} + \frac{|e|^2}{r_1}\left[1 - \left(\frac{27}{16}\frac{r_1}{a_0} + 1\right) e^{-\frac{27}{8}\frac{r_1}{a_0}}\right]$$

Discutez les limites $r_1 \to 0$ et $r_1 \to \infty$. Comme la fonction d'onde totale Φ_H est normalisée, les orbitales individuelles obtenues doivent satisfaire à la relation

$$\int \mid \varphi_{n_1}(r_1) \mid^2 \ d\vec{r}_1 \ . \int \mid \varphi_{n_2}(r_2) \mid^2 d\vec{r}_2 = 1 \qquad \text{(VII.109)}$$

On obtient alors pour l'énergie de l'état fondamental

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{\langle \Phi_H \mid \hat{H}_c \mid \Phi_H \rangle}{\langle \Phi_H \mid \Phi_H \rangle} \\ &= \langle \varphi_{n_1}(r_1)\varphi_{n_2}(r_2) \mid \left(\frac{p_1^2}{2m_0} + \frac{p_2^2}{2m_0} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \mid \varphi_{n_1}(r_1)\varphi_{n_2}(r_2) \rangle \qquad \text{(VII.110)} \\ &= 2\varepsilon_0 - \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \mid \varphi_{n_1}(r_1) \mid^2 \mid \varphi_{n_2}(r_2) \mid^2 \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned}$$

On trouve comme résultat $E_0 = -5.71 \quad I_0 = -77.69$ eV, alors que la valeur expérimentale vaut $E_0^{\text{exp}} = -5.81 \quad I_0 = 79.05$ eV. Il reste donc toujours un petit écart par rapport au résultat exact. Cet écart est dû au fait que les électrons ont tendance à s'éviter mutuellement au cours de leur mouvement (à cause de leur répulsion électrostatique). Cette corrélation est négligée dans l'approximation de Hartree. Bien que cette approximation tient partiellement compte de l'interaction entre les électrons, elle permet à ceux-ci de rester trop longtemps à des distances mutuelles proches et ainsi donne lieu à une énergie totale légèrement plus élevée.

Exercice 5 :

Appliquez l'approximation de Hartree-Fock au 1[er] état excité de l'atome d'hélium.

Comme nous l'avons mentionné dès le début de ce paragraphe, il y a lieu d'apporter plusieurs corrections à l'approximation du champ central ($\hat{H}_c$) pour décrire le système des N électrons d'un atome. Les corrections les plus importantes sont d'une part la perturbation H' (cf.(1.87)) , qui représente en quelque sorte les corrélations orientationnelles et l'*interaction spin-orbite*

$$V_{S.0} = \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i) \vec{L}_i . \vec{S}_i \qquad \text{(VII.111)}$$

où

$$\xi(r_i) = \frac{1}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{d\,V(r_i)}{d\,r_i} \qquad \text{(VII.112)}$$

Il vient donc :

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}' + \hat{V}_{S0} \qquad \text{(VII.113)}$$

Ces deux corrections peuvent être déterminées à l'aide de la méthode de perturbation, ou encore à l'aide d'une méthode variationnelle utilisant comme fonctions d'essai Φ_A des combinaisons linéaires de déterminants de Slater, qui diffèrent par les orbitales atomiques que chaque électron individuel occupe. Pour cette raison, la dernière méthode porte le nom de méthode de "configuration d'interaction". Lorsqu'on aborde le problème par le calcul de perturbation, deux cas sont à envisager :

1) $\mid H' \mid \gg \mid V_{S0} \mid$

Cette condition est généralement satisfaite dans le cas d'atomes à faibles valeurs de Z ou à valeurs intermédiaires de Z. Dans ce cas, les interactions électrostatiques sont plus importantes que les interactions magnétiques entre les spins électroniques et leurs mouvements orbitaux

$$\hat{H} \sim \hat{H}_c + \hat{H}' \qquad \text{(VII.114)}$$

On considère alors $\hat{H}'$ comme une perturbation qui très souvent lève la dégénérescence entre états de la même configuration mais qui diffère par les nombres quantiques m_ℓ et m_s des électrons individuels : c'est le cas du couplage $l - s$ (ou encore de Russel-Saunders), $\hat{\vec{l}}$ et $\hat{\vec{s}}$ restant des constantes du mouvement, chaque niveau de $\hat{H}$ peut être désigné par une paire (ls) qui est $(2l+1)(2s+1)$ fois dégénéré par rapport à M_l et M_s.

2) $| H' | \ll | V_{S0} |$

Cette situation apparaît pour les atomes à Z élevés. Dans ce cas, le terme $\xi(r_i)\vec{L}_i.\vec{S}_i$ a pour effet de lever la dégénérescence des états individuels (pour $\ell \neq 0$) en deux composantes caractérisées par le nombre quantique du moment angulaire total $j = \ell \pm \frac{1}{2}$. Chaque niveau électronique individuel $\varepsilon_{n_i} \equiv \varepsilon_{n,\ell,j}$ est alors $(2j+1)$ fois dégénéré par rapport au nombre quantique magnétique $m_j = m_\ell + m_s$. C'est le cas dit du couplage $j - j$.

VII.5 *Principe de symétrie et détermination expérimentale de la statistique des particules identiques*

Les particules élémentaires constituant la matière (et le rayonnement) appartiennent à un nombre restreint d'espèces ; la notion de particule élémentaire pouvant toutefois dépendre de l'échelle à laquelle on se place et du domaine d'énergie considéré.

En *physique atomique*, où l'on se place à l'échelle de l'angström et où les énergies impliquées atteignent au grand maximum une centaine de kiloélectronvolts (KeV), on considère généralement le noyau comme une particule ponctuelle simple, au même titre que l'électron et le proton, qui sont d'authentiques particules élémentaires.

En *physique nucléaire* des basses énergies, le noyau apparaît comme une particule complexe, de quelques fermis de diamètre et constituée de nucléons : protons et neutrons. Celle-ci est en outre susceptible d'émettre ou d'absorber des photons et des particules légères ou leptons : électrons, positons, neutrinos et antineutrinos.

A partir de quelques centaines de MeV, le nucléon lui-même révèle une étendue spatiale et l'on voit ensuite apparaître des bosons fondamentaux tels que les gluons, les bosons faibles et des fermions fondamentaux, tels que les quarks colorés[19].

Nous pouvons donc affirmer que toute particule complexe est assimilable à une particule élémentaire (et inversément), pour autant que son étendue soit négligeable à l'échelle envisagée et que les énergies en jeu soient suffisamment faibles pour qu'on puisse toujours la supposer à son niveau fondamental.

Par ailleurs, les systèmes matériels, même simples, contiennent presque toujours plusieurs particules de même espèce. Nous avons appris que cette circonstance soulève un problème tout à fait nouveau et particulier à la mécanique quantique : celui de l'indiscernabilité fondamentale des particules identiques.

[19]Voir cours de physique nucléaire et subnucléaire.

Ceci nous a conduit au principe de symétrie, qui nous a permis de partager les particules élémentaires en deux catégories seulement : les bosons de spins entiers ou nuls et les fermions despin demi-entier[20].

Ces considérations s'appliquent immédiatement à l'étude des gaz parfaits dans le cadre du cours de mécanique statistique, puisque, dans de tels gaz, l'interaction entre les particules est considérée comme négligeable en moyenne et est effectivement négligée. On aboutit ainsi à deux mécaniques statistiques : celle de BOSE-EINSTEIN et celle de FERMI-DIRAC, selon que la fonction d'onde est symétrique ou antisymétrique. De là, les noms de boson et fermion pour distinguer les particules correspondantes.

La première de ces statistiques a été découverte par EINSTEIN, qui a montré que l'on retrouve la loi de Planck en considérant les photons (Lichtquanten) comme des bosons. C'est ensuite que BOSE a étendu ces raisonnements aux gaz matériels[21].

La seconde statistique a été développée d'abord par FERMI et DIRAC à propos des électrons et SOMMERFELD l'a appliquée aux électrons libres d'un métal, en assimilant leur ensemble à un gaz parfait, éliminant du même coup les contradictions fondamentales que rencontrait la théorie électronique classique développée par DRUDE et H.A. LORENTZ.

Notons enfin que les différences remarquables entre les propriétés thermodynamiques des deux isotopes de l'hélium, pris purs et à l'état liquide, sont sans aucun doute en rapport étroit avec les différences de comportement des gaz de fermions et de bosons.

Comment peut-on déterminer la statistique des autres particules, des noyaux en particulier ? Le moyen le plus courant est l'étude des spectres de rotation des molécules diatomiques à noyaux identiques[22].

Par suite du principe de symétrie, la fonction d'onde d'une telle molécule est ou symétrique, ou antisymétrique vis-a-vis d'une permutation des coordonnées d'espace et de spin, $\vec{R}_1$, $\vec{S}_1$ et $\vec{R}_2$, $\vec{S}_2$ des deux noyaux, selon que ceux-ci sont des bosons ou des fermions, alors qu'aucune exigence semblable ne subsiste lorsque ces deux particules sont différentes.

Pour analyser d'un peu plus près cette méthode, notons d'abord que, la molécule étant supposée libre ou seulement soumise à la pesanteur, sa fonction d'onde se décompose en un produit de deux facteurs, le premier nécessairement symétrique représentant le mouvement du centre de gravité et le second

$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{S}_1; \vec{R}_2, \vec{S}_2; \{\vec{r}, \vec{s}\}) \tag{VII.115}$$

[20]Cette connexion entre spin et statistique a longtemps été une simple constatation expérimentale, mais repose aujourd'hui sur un théorème démontré dans le cadre de la théorie quantique des champs.

[21]Voir également la chapitre III du cours de Mécanique statistique.

[22]Voir également le chapitre II du cours de Mécanique statistique.

décrivant le mouvement interne. Ψ est fonction propre de $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$, l'opérateur $\hat{\vec{J}}$ représentant le moment cinétique total de la molécule par rapport à son centre de gravité.

D'autre part, selon l'approximation quasi adiabatique de Born-Oppenheimer qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons, on peut calculer la position des niveaux internes avec une précision excellente en écrivant :

$$\Psi = \Phi(\vec{R}_1, \vec{s}_1; \vec{R}_2, \vec{s}_2)\varphi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2 \cdots ; \vec{r}_N, \vec{s}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2) \qquad \text{(VII.116)}$$

où $\{\vec{r}, \vec{s}\}$ est l'ensemble des coordonnées d'espace et de spin des électrons. Le facteur électronique φ, fonction propre de l'hamiltonien des électrons dans le champ coulombien des noyaux supposés fixes apporte à l'énergie E de la molécule une contribution électronique E_e, tandis que Φ, solution d'une équation de Schrödinger séparée, correspond à une énergie de rotation-vibration E_{r-v} des noyaux, en sorte que[23]

$$E = E_e + E_{r-v} \qquad \text{(VII.117)}$$

On notera en outre que φ est symétrique en $\vec{R}_1, \vec{R}_2$ et ne contient pas $\vec{S}_1, \vec{S}_2$ de sorte que l'application du principe de symétrie aux noyaux se reporte intégralement sur le seul facteur Φ.

Dans cette approximation, on néglige la structure fine pouvant résulter d'un couplage entre le moment orbital des noyaux et le moment cinétique éventuel des électrons.

Il est plus justifié encore de négliger le couplage des spins nucléaires, qui donne lieu à une structure hyperfine, mille fois plus serrée que la structure fine elle-même, en raison de l'extrême petitesse des moments magnétiques nucléaires.

Dans cette approximation :

$$\Phi = Y_{\ell,m}(\theta, \varphi).f(\mid \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \mid).\Xi(\vec{S}_1, \vec{S}_2) \qquad \text{(VII.118)}$$

ou l'harmonique sphérique $Y_{\ell,m}$ dépendant des coordonnées polaires θ, φ du vecteur $\vec{R}_1 - \vec{R}_2$, décrit le mouvement orbital des noyaux, tandis que $f(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|)$ correspond aux vibrations, le produit de ces deux facteurs constituant la fonction d'onde spatiale tandis que $\Xi(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ est la fonction d'onde spinorielle des noyaux.

Or $Y_{\ell,m}$ présente la parité $(-1)^\ell$ et l'inversion est précisément l'opération qui permute $\vec{R}_1$ et $\vec{R}_2$; en d'autres termes, le facteur spatial est symétrique ou antisymétrique selon que ℓ est pair ou impair.

---

[23]Voir également le paragraphe V.7.

Par suite, le facteur spinoriel doit posséder la même symétrie ou la symétrie opposée, selon qu'il s'agit de bosons ou de fermions.

D'autre part, chaque noyau possède $2I + 1$ états quantiques de spin linéairement indépendants, désignant le spin nucléaire (en unités $\hbar$) ; la paire donne ainsi lieu à $(2I+1)^2$ états de spin parmi lesquels $2I + 1$, correspondant à deux noyaux dans le même état spinoriel, sont nécessairement symétriques, tandis que les autres peuvent se répartir par moitié en états de chaque symétrie. Il existe donc en tout $(I + 1)(2I + 1)$ états de spin symétriques (états ortho) et $I(2I + 1)$ antisymétriques (états para).

Rassemblant ces résultats, nous voyons que les poids statistiques g_p et g_0 des états où ℓ est respectivement pair et impair se trouvent dans le rapport

$$\frac{g_p}{g_0} = \frac{I+1}{I} \qquad \text{pour les bosons} \tag{VII.119}$$

$$\frac{g_p}{g_0} = \frac{I}{I+1} \qquad \text{pour les fermions} \tag{VII.120}$$

Or les règles de sélection dipolaires électriques montrent que les transitions optiques n'ont lieu qu'entre états de même configuration spinorielle[24]. Il en résulte que, dans une bande de rotation, les intensités de raies successives sont toutes choses égales d'ailleurs dans le même rapport. On a donc des raies alternativement fortes et faibles et la mesure du rapport des intensités successives fournit le spin nucléaire (si celui-ci n'est pas trop élevé). D'autre part, la théorie des bandes de rotation permet aussi de numéroter les raies et de connaître ainsi la parité de ℓ et par conséquent la statistique des noyaux.

On trouve ainsi que les noyaux sont des bosons ou des fermions selon que le nombre de masse (ou poids atomique arrondi) A est pair ou impair. Ceci s'explique aisément si l'on admet que le noyau est constitué de A nucléons (soit Z protons et $A-Z$ neutrons) et que le neutron comme le proton est un fermion, la permutation de deux noyaux identiques multipliant alors la fonction d'onde par $(-1)^A$.($\frac{A}{Z}$ Noyau : $Z_{\text{protons}} + (A - Z)_{\text{neutrons}} =$ A fermions).

Par contre, cette règle permet de rejeter definitivement le modèle proposé antérieurement, selon lequel le noyau aurait été composé de protons et d'électrons, car c'eût été la parité de Z, et non celle de A, qui eût alors fixé la statistique, c'est-à-dire $\frac{A}{Z}$ Noyau $=$ A protons $+ (A - Z)$ électrons $= (2A - Z)$ fermions.

[24]Il s'agit évidemment ici de spectres électroniques ou Raman, une molécule symétrique dépourvue de moment électrique permanent, ne pouvant donner de spectre de rotation pure (voir aussi cours de "Chimie physique" et cours "Electrons, Atomes, Molécules").

Par ailleurs, les règles de composition du moment angulaire montrent que si un système est constitué de N particules de spin demi-entier, le moment cinétique résultant sera entier ou demi-entier, selon que N est pair ou impair. Or, le proton comme le neutron a un spin $\frac{1}{2}$. Le noyau, composé de A nucléons, possède donc un spin entier ou demi-entier selon que A est pair ou impair.

On voit ainsi que les noyaux de spin demi-entier sont des fermions et ceux de spin entier des bosons.

Par un raisonnement relativiste, basé sur la théorie quantique des champs, PAULI a, le premier, montré que pour les particules élémentaires également, les bosons et les fermions ont nécessairement un spin respectivement entier et demi-entier. La réciproque est vraie, si l'on admet le principe de symétrie.

C'est en se basant sur cette connexion entre spin et statistique que l'on a fixé la statistique des autres particules : neutrinos, mesons, hyperons, quarks colorés.

Ainsi, les lois de composition des moments angulaires appliquées à la radioactivité β montrent que les neutrinos ont un spin $\frac{1}{2}$; on en a conclu que ce sont des fermions.

De même, de nombreux arguments montrent que les pions n'ont pas de spin et que les muons ont un spin $\frac{1}{2}$; aussi les a-t-on rangés respectivement dans les bosons et les fermions.

Jusque tout récemment, le principe de symétrie a été universellement considéré comme un postulat, justifié par l'ensemble de ses conséquences.

On s'est cependant demandé si cet énoncé, à vrai dire assez hermétique, ne pouvait être ramené à des postulats connus, ou tout au moins plus intuitifs. Or, si l'on écarte certaines prétendues démonstrations malheureusement encore rencontrées, et qui ne sont que des cercles vicieux[25], on ne trouve guère qu'une démonstration de JAUCH (1960), qui repose hélas sur une hypothèse non entièrement clarifiée.

Par ailleurs, GREENBERG a construit des formalismes abstraits (qu'il appelle parastatistiques) qui permettraient d'utiliser des représentations du groupe des permutations à plus d'une dimension.

Dans ces conditions, il semble que l'on doive, pour l'instant du moins, en rester à l'attitude première selon laquelle le principe de symétrie est effectivement un postulat.

Est-on sûr cependant, que ce postulat est effectivement vérifié par l'expérience pour toutes les particules connues actuellement ?

[25] Tels sont les raisonnements qui, partant de ce fait (exact d'ailleurs) que la fonction d'onde d'un état non dégénéré est nécessairement symétrique ou antisymétrique, laissent entendre, plus ou moins explicitement, que la dégénérescence est chose accidentelle, alors qu'il s'agit d'une propriété essentielle inévitable, si l'on a affaire à une représentation irréductible de degré supérieur à un.

Tout ce que nous pouvons affirmer actuellement est que pour les électrons, les photons et les neutrons, on peut, avec une quasi certitude, répondre affirmativement, en raison des faits que nous avons rapportés au paragraphe précédent.

Pour les autres particules, la statistique a été établie en partant de la réciproque du théorème de connexion entre spin et statistique ; or celle-ci ne permet de classer une particule de spin connu parmi les bosons ou les fermions que si l'on admet qu'il n'existe pas d'autres espèces de particules. A nouveau, on tourne dans un cercle vicieux. Aussi semblerait-il que d'autres expériences soient nécessaires pour trancher cette question.

Pour terminer, discutons brièvement le cas, à vrai dire plus réel, de particules en *interaction mutuelle*. Le principe d'exclusion ne peut plus alors s'appliquer sans commentaire, car la fonction d'onde rigoureuse d'un système n'a certainement plus la forme très particulière d'un déterminant de Slater. En guise d'approximation, nous avons cependant utilisé un tel déterminant et choisi des orbitales individuelles $\varphi_{n_i}(\vec{r_i})$ de telle façon qu'elles rendent stationnaires l'énergie moyenne

$$E(\Phi) = \frac{\langle \Phi \mid \hat{H} \mid \Phi \rangle}{\langle \Phi \mid \Phi \rangle} \tag{VII.121}$$

Cette application du principe variationnel de Ritz nous a ainsi conduit à la théorie du champ self-consistant de Hartree-Fock, qui s'avère d'ailleurs excellente à maints égards.

Or, il est évident que dans les limites où cette approximation est acceptable et acceptée, le principe d'exclusion reste utilisable sous sa forme indiquée plus haut. C'est ainsi que ce principe combiné au principe variationnel, nous a permis d'expliquer toute la structure du tableau périodique des éléments, base de toute la chimie. C'était d'ailleurs le grand mérite de Pauli d'avoir eu l'intuition de cette géniale explication, déjà à l'époque de l'ancienne mécanique quantique. En conséquence, nous pouvons certainement affirmer que le caractère *fermion* des électrons est établi sur les bases les plus solides, puisque toute la structure de la matière ne peut se comprendre sans cette hypothèse.

VII.6 *Appendice : Principe variationnel relatif à la théorie du champ self-consistant de Hartree-Fock*

Montrons que l'équation différentielle de “Hartree-Fock” (VII.100 et VII.101) qui détermine les fonctions d'onde et énergies des orbitales individuelles, est effectivement basée sur un principe variationnel.

En vue de simplifier le raisonnement, montrons d'abord la procédure dans le cadre de l'approximation de Hartree, c.-à-d. en négligeant la partie spinorielle. On considère alors un état fondamental (par exemple) décrit par un simple produit de fonctions orbitales :

$$\Phi_0 = \sum_i^N \varphi_{n_i}(\vec{r}_i) \tag{VII.122}$$

où les $\varphi_{n_i}(\vec{r}_i)$ sont des fonctions orthonormées. Il s'agit alors de chercher le produit des $\varphi_{n_i}(\vec{r}_i)$ qui conduit à la meilleure approximation pour l'énergie :

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \widehat{H}_c | \Phi_0 \rangle \tag{VII.123}$$

de l'état fondamental, c.-à-d. au meilleur choix des fonctions d'essai $\varphi_{n_i}(\vec{r}_i)$.

Or, l'énergie totale s'écrit dans l'approximation de Hartree

$$\begin{aligned} E_0(\phi_0) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \ldots \int d\vec{r}_N \varphi^*_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi^*_{n_2}(\vec{r}_2)\ldots\varphi^*_{n_N}(\vec{r}_N) \\ \left[\sum_i^N \left(\frac{p_i^2}{2m_0} + \frac{z\,e^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \varphi^*_{n_1}(\vec{r}_i)\varphi^*_{n_2}(\vec{r}_2)\ldots\varphi^*_{n_N}(\vec{r}_N) \end{aligned} \tag{VII.124}$$

Comme les orbitales individuelles sont orthonormées, l'expression (VII.124) devient :

$$\begin{aligned} E_0(\phi_0) = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_i \varphi^*_{n_i}(\vec{r}_i) \left(\frac{p_i^2}{2m_0} + \frac{z\,e^2}{r_i} \right) \varphi_{n_i}(\vec{r}_i) \\ + \frac{1}{2}\sum_i^N \sum_{j\neq i}^N \int d\vec{r}_i \int d\vec{r}_j \varphi^*_{n_i}(\vec{r}_i)\varphi^*_{n_j}(\vec{r}_j)\frac{e^2}{r_{ij}}\varphi_{n_i}(\vec{r}_i).\varphi_{n_j}(\vec{r}_j) \end{aligned} \tag{VII.125}$$

Le principe variationnel imposed les conditions :

$$\frac{\partial E_0(\phi_0)}{\partial \varphi^*_{n_i}(\vec{r}_i)} = \frac{\partial E_0(\phi_0)}{\partial \varphi_{n_i}(\vec{r}_i)} = 0 \tag{VII.126}$$

Or, dans la sommation du membre de droite de l'équation (VII.125), le seul terme qui contient les fonctions $\varphi^*_{n_i}(\vec{r}_i)$ ou $\varphi_{n_i}(\vec{r}_i)$ est de la forme :

$$\varepsilon(\varphi_{n_i}(\vec{r}_i)) = \int \varphi^*_{n_i}(\vec{r}_i)\widehat{H}_i\varphi_{n_i}(\vec{r}_i)d\vec{r}_i \tag{VII.127}$$

où

$$\widehat{H}_i = \frac{p_i^2}{2m_0} - \frac{z\,e^2}{r_i} + e^2\sum_{j\neq i}^N \int \frac{|\varphi_{n_j}(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}}d\vec{r}_j \tag{VII.128}$$

Les fonctions individuelles qui minimisent l'énergie totale $E(\phi_0)$ doivent donc également minimiser l'expression $\varepsilon(\varphi_{n_i}(\vec{r}_i))$. Or, d'après le principe variationnel, la fonction individuelle qui minimise l'expression (VII.127) doit être la fonction propre associée à la valeur propre la plus basse ε_{n_i} de l'équation de Schrödinger :

$$\widehat{H}_i\varphi_{n_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{n_i}\varphi_{n_i}(\vec{r}_i) \qquad \text{(VII.129)}$$

ou encore

$$\left[\frac{p_i^2}{2m_0} - \frac{z\,e^2}{r_i} + e^2\sum_{j\neq i}^{N}\int d\vec{r}_j\frac{|\varphi_{n_j}(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}}\right]\varphi_{n_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{n_i}\varphi_{n_i}(\vec{r}_i) \qquad \text{(VII.130)}$$

Nous constatons de suite que c'est justement *l'équation de Hartree pour le i ème électron.*

En conclusion, la fonction d'essai, sous forme du produit Φ_0, utilisée dans la méthode variationnelle donne lieu aux mêmes orbitales individuelles que celle de la *méthode du champ self-consistant.* Il en résulte que les fonctions de Hartree sont les meilleures fonctions à un électron pour le produit de fonctions individuelles Φ_0 associé à l'état fondamental. Un calcul similaire conduit aux équations de "Hartree-Fock" (VII.100 et VII.101) lorsqu'on inclut la partie spinorielle en partant d'une fonction d'essai sous la forme d'un déterminant de Slater[26].

[26]Voir par exemple St. Raimes : "Wave Mechanics of Electrons", p. 146.

Chapitre VIII

Chapitre VIII

Introduction à la théorie quantique de la diffusion par un potentiel

VIII.1 *Position du problème*

L'étude des collisions joue un rôle de première importance en physique moderne car elle fournit de précieux renseignements sur la nature de l'interaction entre les particules qui entrent en jeu ainsi que sur les propriétés du diffuseur et de la particule diffusée lorsque ceux-ci présentent des structures internes complexes.
L'expérience consiste à envoyer un faisceau de particules de même nature et d'impulsion $\vec{p}$ bien déterminée sur une cible et à observer la distribution angulaire et énergétique des particules diffusées à l'aide d'un détecteur D (voir fig. VIII.1).

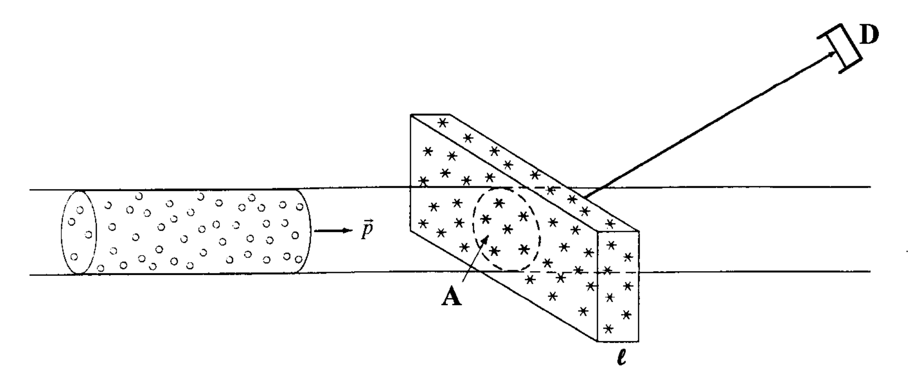


Figure VIII.1 : *Phénomène de collision : un faisceau de particules 0 d'impulsion $\vec{p}$ frappe une cible (ensemble de particules diffuseurs (x)) de surface A et d'épaisseur ℓ. Un détecteur D mesure l'intensité du faisceau de particules diffusées.*

Si celles-ci ont la même nature et la même énergie cinétique que les particules incidentes, lorsqu'on se place dans le système du centre de gravité du système total constitué par la particule incidente et le diffuseur, on dit qu'il s'agit de collision élastique. Ainsi, la collision d'un électron avec un atome isolé est élastique si l'état quantique interne de celui-ci est

le même initialement et finalement ; elle est au contraire inélastique, si une partie de l'énergie cinétique incidente est convertie en énergie d'excitation interne du diffuseur ou de la particule diffusée. Nous n'étudierons ici que les collisions élastiques.
En général, la cible est constituée de nombreux diffuseurs considérés comme élémentaires et qui peuvent être, selon le cas, des molécules, des atomes, des électrons, des nucléons. Lorsque la disposition spatiale de ces diffuseurs est régulière, comme c'est le cas pour un cristal, leurs ondes diffusées peuvent, par interférence, donner lieu à des phénomènes caractéristiques de diffraction que nous ne considérerons pas ici et dont l'étude permet, notamment, d'analyser la structure du cristal et ses propriétés élastiques (radiocristallographie).
Si les diffuseurs élémentaires sont, au contraire, distribués au hasard dans l'espace, comme c'est le cas pour les molécules d'un gaz parfait, toute diffusion cohérente disparaît, la diffusion incohérente subsiste seule et si la cible est suffisamment mince pour que l'on puisse négliger l'atténuation du faisceau incident, l'intensité diffusée dans une direction quelconque est simplement la somme des intensités dues à chacun des diffuseurs élémentaires. Si la cible est épaisse, le problème se complique par suite de la diffusion multiple par plusieurs diffuseurs élémentaires successifs.
Dans tous les cas, on est amené, du point de vue théorique, à étudier d'abord la diffusion par un diffuseur élémentaire isolé. Il s'agit là d'un problème à plusieurs corps mais, dans une première approximation, on pourra supposer que l'action du diffuseur se ramène à celle d'un certain potentiel fixe, en ce qui concerne la diffusion élastique tout au moins. On pourra, pour l'instant, supposer que le diffuseur possède une masse $\mathcal{M}$ infinie et que, de ce fait, il ne subit aucun recul sous l'effet de la collision. En fait, on pourra aisément lever cette hypothèse dans la suite en introduisant les coordonnées du centre de gravité et les coordonnées relatives : la seule modification à apporter alors aux calculs qui vont suivre, consistera à remplacer la masse de la particule diffusée m par la masse réduite $\frac{m\mathcal{M}}{m+\mathcal{M}}$.
Dans de nombreuses expériences, le potentiel diffuseur pourra être supposé central. Nous allons examiner ce cas en détail, mais auparavant, nous allons introduire le concept de section effiace de diffusion qui décrit l'efficacité du phénomène de diffusion par un potentiel. Rappelons que, dans le chapitre II, nous avons déjà traité un problème de diffusion à une dimension correspondant à une onde plane frappant normalement une barrière de potentiel plane. Il s'agissait, en fait, d'un problème plutôt académique ; celui-ci mettait néanmoins en évidence un phénomène quantique absolument contraire aux principes de la mécanique classique : l'*effet tunnel*, qui se retrouve effectivement dans les problèmes à trois dimensions.

VIII.2 *Section efficace de diffusion*

VIII.2.1 Section efficace différentielle dans le système du laboratoire

Dans l'étude expérimentale de la diffusion on dispose en général d'une source de particules incidentes sensiblement monocinétiques et l'on réalise un faisceau à peu près parallèle au

moyen de collimateurs suffisamment étroits pour que les particules aient une impulsion pratiquement bien déterminée en grandeur et en direction.
On place une cible sur le trajet de ce faisceau et l'on dispose, en dehors de celui-ci, un compteur qui dénombre les particules diffusées dans un angle solide $d\Omega$ autour d'une direction moyenne repérée par deux angles polaires (θ, φ), ainsi qu'il ressort de la figure VIII.2.
L'angle solide $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$ est fixé par l'ouverture de la fenêtre d'entrée du compteur et par la distance r de celui-ci à la cible.

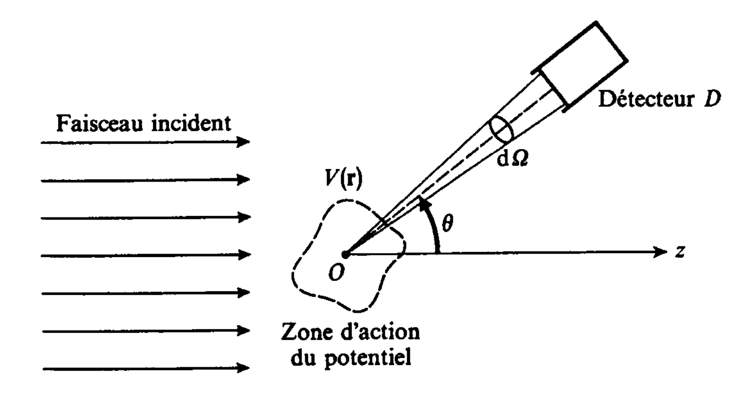


Figure VIII.2 : *Le faisceau incident, dont le flux de particules est I_0, est parallèle à l'axe Oz ; il est supposé beaucoup plus large que la zone d'action du potentiel $V(r)$, centrée en 0. Loin de cette zone d'action, on dispose un détecteur D mesurant le nombre dN de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$, centré autour de la direction d'angles polaires θ et φ.*

Le nombre de particules

$$dN = I_0 \sigma(\theta, \varphi) \, d\Omega \tag{VIII.1}$$

enregistrées par seconde par le compteur est évidemment proportionnel au flux de particules incidentes, I_0, le facteur de proportionalité caractérisant seul le processus de collision étudié.
Il est d'usage d'exprimer ce facteur au moyen d'une surface fictive $d\sigma = \sigma(\theta, \varphi) \, d\Omega$ appelée **section efficace différentielle de diffusion** de la cible.
On mesure fréquemment les sections efficaces en barns ou en sous-multiples du barn (1 barn=10^{-24} cm^2).
On peut interpréter la définition (VIII.1) de la façon suivante : le nombre de particules arrivant par unité de temps au détecteur est égal au nombre de particules qui traverseraient par unité de temps une surface $\sigma(\theta, \varphi) \, d\Omega$ disposée normalement à Oz dans le faisceau incident.
On définit également la *section efficace totale de diffusion* σ par la relation :

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) \, d\Omega \tag{VIII.2}$$

Cette section efficace, directement fournie par l'expérience, peut aussi être calculée théoriquement a priori, si l'on connaît le potentiel diffuseur $V(\vec{r})$.
Inversément, l'étude expérimentale de $\sigma(\theta, \varphi)\, d\Omega$ fournit des renseignements précieux sur $V(r)$, si celui-ci est inconnu.

VIII.2.2 Recul du diffuseur : Passage au système du centre de masse

Les calculs qui vont suivre supposeront, pour la commodité du langage, que la cible est fixe, c'est-à-dire que la masse de la cible m_C est infinie vis-à-vis de la masse m_p de la particule diffusée.
Ils peuvent néanmoins être également utilisés lorsque la masse de la cible est finie, à condition de se placer dans un système de référence où le centre de gravité de la particule incidente et de la cible est au repos.
Le nombre de collisions correspondant aux conditions prescrites pourra encore s'écrire sous la forme $I_0\, d\sigma_G$ où $d\sigma_G$ est la **section différentielle de diffusion dans le système du centre de gravité**.
Or il est bien évident que, pour des conditions expérimentales déterminées, le nombre de collisions par unité de temps ne dépend pas du système de référence, pas plus que la densité de particules, dans le faisceau incident (en mécanique non relativiste du moins).
Par suite, $d\sigma_G = d\sigma$ (résultat qui reste vrai en relativité restreinte, les deux facteurs précités variant alors de la même façon).
Toutefois, si la section différentielle de diffusion garde **numériquement** la même valeur dans les deux systèmes, son expression analytique varie puisque les mêmes conditions expérimentales correspondent à des angles θ et θ_G différents dans le système du laboratoire et dans celui du centre de gravité.
Nous supposons que dans le **système de coordonnées du laboratoire**, la particule cible de masse m_C est initialement au repos au point 0, la particule incidente (le projectile) possède une vitesse initiale $\vec{v}_0$ et le centre de gravité a une vitesse constante $\vec{v}_G$. Nous désignons par $\vec{v}\prime_p$ et $\vec{v}\prime_C$ respectivement la vitesse de la particule diffusée et la vitesse de recul de la cible.
Par contre, dans le **système de coordonnées du centre de gravité** $\vec{v}_p$ (vecteur unitaire $\hat{v}_p$) et $\vec{v}_C$ (vecteur unitaire $\hat{v}_C$) sont les vitesses du projectile et de la particule cible, respectivement.
De la projection des vecteurs $\vec{v}_p$ et $\vec{v}\prime_p$ sur le vecteur $\vec{v}_0$, il vient :

$$\vec{v}\prime_p \sin\theta = \vec{v}_p \sin\theta_G \qquad \text{(VIII.3)}$$

et

$$\vec{v}\prime_p \cos\theta = \vec{v}_p \cos\theta_G + \vec{v}_G \qquad \text{(VIII.4)}$$

En tenant compte des équations (VIII.3 et VIII.4), la figure VIII.3 montre donc que dans le cas de collisions binaires et élastiques, l'angle de diffusion θ dans le système de

coordonnées du laboratoire est lié à l'angle de diffusion dans le système de coordonnées du centre de gravité par la relation

$$\tan\theta = \frac{\sin\theta_G}{\frac{m_p}{m_C} + \cos\theta_G} \tag{VIII.5}$$

ou

$$\cos\theta = \frac{\frac{m_p}{m_C} + \cos\theta_G}{\left[\left(\frac{m_p}{m_C}\right)^2 + 2\frac{m_p}{m_C}\cos\theta_G + 1\right]^{1/2}} \tag{VIII.6}$$

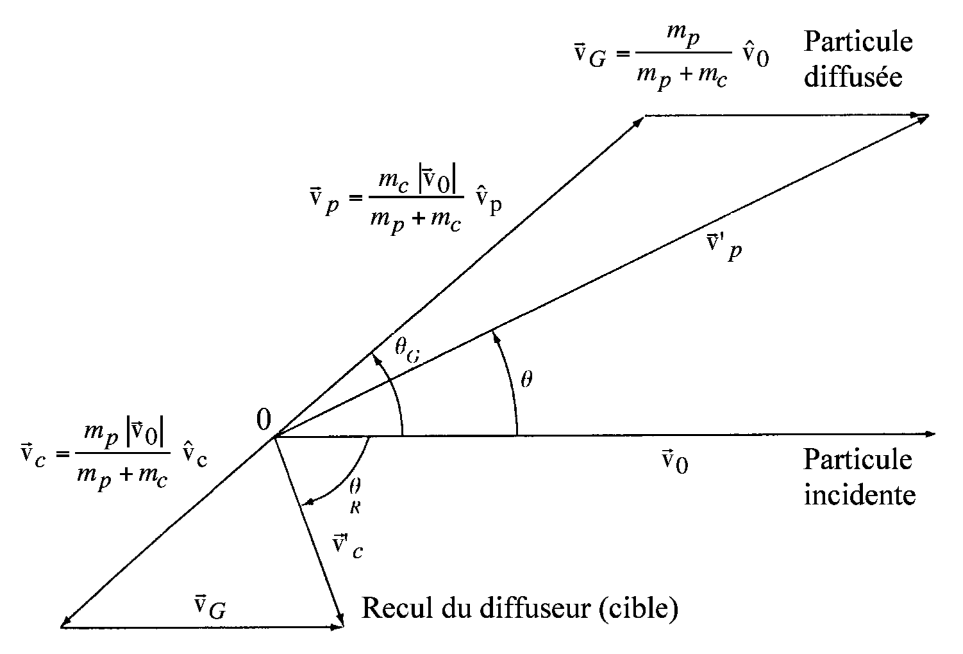


Figure VIII.3 : *Collision binaire dans le système de coordonnées du laboratoire, et dans le système de coordonnées du centre de gravité : les angles θ et θ_G sont respectivement les angles de diffusion du projectile dans le système de coordonnées du centre de gravité. θ_R est l'angle de recul de la cible.*

Toutefois, si la section différentielle de diffusion garde **numériquement** la même valeur dans les deux systèmes, son expression analytique varie puisque les mêmes conditions expérimentales correspondent à des angles θ et θ_G différents dans le système du laboratoire et dans celui du centre de gravité.
On a en effet,

$$d\Omega = \sin\theta\ d\theta\ d\varphi = -d(\cos\theta)\ d\varphi \tag{VIII.7}$$

et

$$d\Omega_G = \sin\theta_G\ d\theta_G\ d\varphi = -d(\cos\theta_G)\ d\varphi \tag{VIII.8}$$

Par suite :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega_G}\left|\frac{d\Omega_G}{d\Omega}\right|$$

ou encore, en tenant compte des relations (Eqs VIII.6-8),

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\left[1 + 2\frac{m_p}{m_C}\cos\theta + \left(\frac{m_p}{m_C}\right)^2\right]^{3/2}}{\left|1 + \frac{m_p}{m_C}\cos\theta\right|}\frac{d\sigma}{d\Omega_G} \qquad \text{(VIII.9)}$$

VIII.2.3 Interprétation classique et loi de Rutherford

En mécanique classique, la section différentielle de choc apparaît plus directement qu'en mécanique quantique. Considérons en effet un pinceau de trajectoires incidentes asymptotiquement parallèles à grande distance du diffuseur ; après collision, celles-ci formeront asymptotiquement une gerbe d'ouverture $d\theta$ et il est bien évident que la section droite du pinceau initial est précisément la section différentielle de choc correspondante $d\sigma$.
Dans le cas d'un potentiel diffuseur central, l'ensemble de trajectoires incidentes parallèles, qui subiront une déviation comprise entre θ et $\theta + d\theta$, forme, loin avant le diffuseur, un cylindre dont la section droite est une couronne de rayons b et $b - db$. La longueur b, appelée **paramètre de choc** ou encore paramètre d'impact, serait la distance la plus courte à laquelle la particule se rapprocherait du diffuseur en l'absence d'interaction.

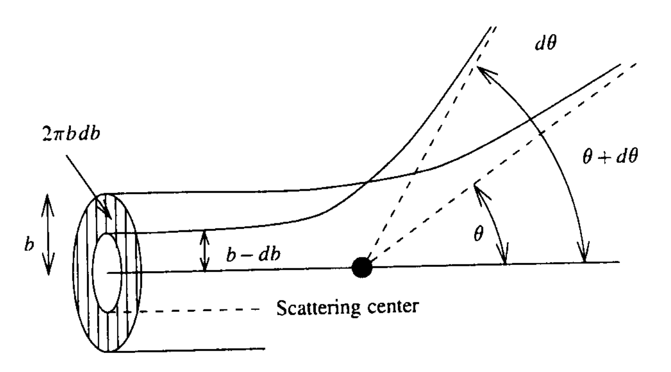


Figure VIII.4 : *Trajectoires de collision correspondant à différents facteurs d'impact b et angles de diffusion θ.*

On a donc :

$$d\sigma = |2\pi\ b\ db| \quad \text{avec} \quad d\Omega = 2\pi \sin\theta\ d\theta \qquad \text{(VIII.10)}$$

Toutes les particules se trouvant dans le faisceau incident (aire hachurée) sont diffusées dans une région angulaire $(\theta,\ \theta + d\theta)$.

Lorsque le potentiel de diffusion est à symétrie sphérique $V = V(|\vec{r}|)$ le phénomène de diffusion devient indépendant de l'angle azimuthal φ et l'on peut écrire :

$$d\sigma = b\; db\; d\varphi = b \left|\frac{db}{d\cos\theta}\right| |d\cos\theta| d\varphi \tag{VIII.11}$$

d'où

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{db}{d\theta}\right| \tag{VIII.12}$$

Or θ est lié à b par une relation que l'on peut obtenir en intégrant les équations de mouvement ou, plus simplement, en appliquant seulement les principes de conservation de l'énergie et du moment cinétique L (théorème des aires) :

$$E = \frac{1}{2} m\, \dot{r}^2 + \frac{L^2}{2m\, r^2} + V(r) \tag{VIII.13}$$

d'où

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{2}{m}\left(E - \frac{L^2}{2m\, r^2} - V(r)\right)} = \frac{dr}{d\theta}.\frac{d\theta}{dt} \tag{VIII.14}$$

$$\text{avec} \quad L = m\, r^2 \dot{\theta} \tag{VIII.15}$$

Il en résulte :

$$d\theta = \frac{L\; dr}{r^2 \sqrt{2m\left(E - \frac{L^2}{2mr^2} - V(r)\right)}} \tag{VIII.16}$$

D'où l'angle associé à deux distances radiales r_1 et r_2 est donné par :

$$\Delta\theta = \int_{r_1}^{r_2} \frac{L\; dr}{r^2 \sqrt{2m\left(E - \frac{L^2}{2mr^2} - V(r)\right)}} \tag{VIII.17}$$

La figure (VIII.5) montre un processus de collision par un potentiel central $V(r)$. La particule incidente possède une vitesse initiale

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} \text{ en } t = -\infty \text{ avec } z(t = -\infty) = -\infty \text{ et } y(t = -\infty) = b$$

L'angle Θ est l'angle de déflexion lorsque la particule incidente approche le diffuseur à la distance minimum $r_{\min}$. La figure (VIII.5) montre que $2\Theta + \theta = \pi$.

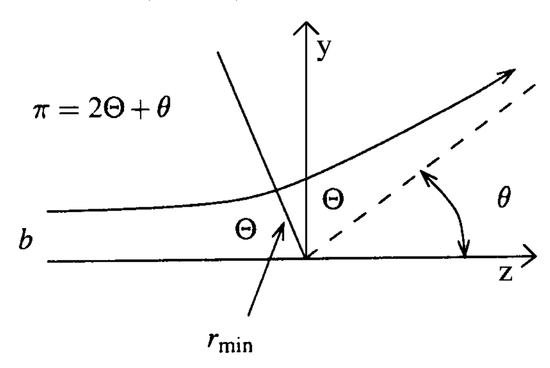


Figure VIII.5 : *Collision par un potentiel* $V(r)$

Le moment cinétique L de la particule incidente est donc lié au paramètre d'impact b par la relation :

$$L = m\,v\,b$$

ou encore

$$L = b\sqrt{2mE} \qquad \text{(VIII.18)}$$

Nous pouvons donc écrire

$$\Theta = \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{b\,dr}{r^2\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E}}} \qquad \text{(VIII.19)}$$

Les trajectoires de diffusion sont donc déterminées par les paramètres physiques suivants : l'énergie E, le paramètre d'impact b et la forme du potentiel $V(r)$.
Considérons maintenant l'exemple d'une collision entre deux particules de charge Z_1 et Z_2 respectivement. Ces particules interagissent par un potentiel coulombien de la forme :

$$V(r) = \frac{A}{r} \qquad \text{(VIII.20)}$$

où $A = \pm Z_1 Z_2\, |e|^2$.
La distance minimum d'approche $r_{\min}$ est déterminée par le plus grand zéro du dénominateur de la relation :

$$r^2 - \frac{A}{E}\, r - b^2 = 0$$

c.-à-d.

$$r_{\min} = \frac{A}{2E} + \sqrt{b^2 + \left(\frac{A}{2E}\right)^2} \tag{VIII.21}$$

D'où, lorsque l'énergie incidente est élevée ou si $A \to 0$, la distance d'approche minimum est égale au paramètre d'impact. En tenant compte des relations (VIII.17 et VIII.18) l'équation (VIII.16) conduit alors à l'expression :

$$\cos(\Theta) = \frac{\left(\frac{A}{2E}\right)}{\sqrt{\left(\frac{A}{2E}\right)^2 + b^2}}$$

ou encore

$$b(\theta) = \frac{A}{2E} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{VIII.22}$$

et la section différentielle de diffusion devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{A}{2E}\right)^2 \sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{VIII.23}$$

qui est le résultat obtenu par Rutherford et qui correspond à deux charges ponctuelles en interaction coulombienne. Notons que $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ présente une singularité en $\theta = 0$.
La figure VIII.6 montre la comparaison entre expérience et théorie (VIII.23) dans le cas de la diffusion de noyaux d'oxygène ($Z_1 = 8$) par des noyaux d'or ($Z_2 = 79$).

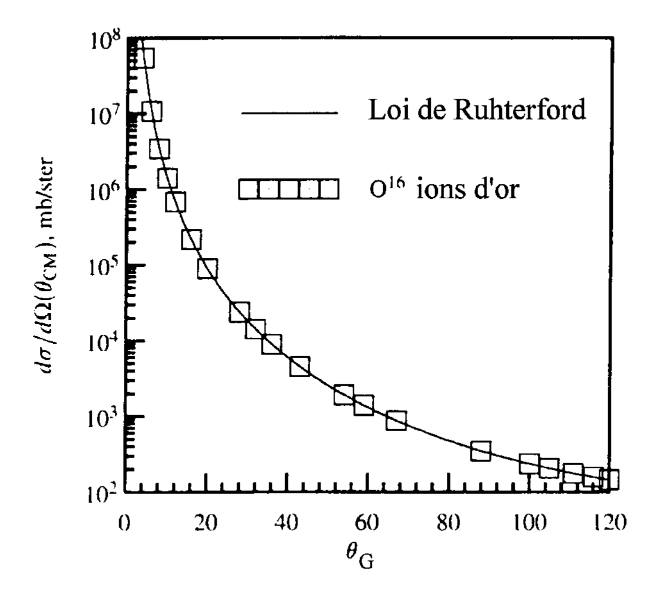


Figure VIII.6 : *Section efficace différentielle (en microbares par stéradians) en fonction de θ_G. Les mesures ont été réalisées par Bromely et al., Phys. Rev.* **123** *878 (1961).*

Exercice 1 :
Application de la loi de Rutherford à la diffusion de particules α par une cible d'aluminium Al d'épaisseur : $\ell = 1\mu$m

On considère la diffusion élastique de particules α d'énergie $E = 10$ MeV sur une cible d'Al. Comme la masse atomique de l'aluminium vaut 27 et sa densité $\rho = 2.7$ g/cm^3, le nombre d'atomes d'aluminium par cm^3 vaut donc : $n = 6\ 10^{22}$ cm^{-3}, ce qui correspond à $6\ 10^{18}$ atomes par cm^2.
Par ailleurs, comme la masse réduite μ du système (α-Al) est égale à $\frac{4\times 27}{31} = 3.48$ unités de masse atomiques, l'énergie cinétique dans le mouvement relatif vaut $E_v = \frac{3.48}{4}.E = 8.7$ MeV.
Montrez que, pour $\theta = 30°$, l'angle de diffusion dans le système des coordonnées du centre de gravité vaut $\theta_G = 34.2°$ et qu'une distance d'approche minimum $r_{\min} = 9.5$ fm est atteinte. Notons que cette distance est très proche du rayon du noyau d'aluminium. La loi de Rutherford reste donc valable pour $\theta = 30°$.
Par ailleurs, on peut facilement vérifier que sous ces conditions la section efficace différentielle de Rutherford vaut dans le système des coordonnées du centre de gravité et dans le système des coordonnées du laboratoire respectivement :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_G} = 1.53\ 10^{-24}\ \text{cm}^2 = 1.53 \text{ barnes par stéradians,}$$

et

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega_G}.\frac{\sin\theta_G}{\sin\theta} = 1.95 \text{ barnes par stéradians.}$$

Ainsi, si l'angle solide $d\Omega$ sous-tendu par le détecteur D vaut $d\Omega = 10^{-6}$ stéradians, la section efficace différentielle est égale à $\frac{d\sigma}{d\Omega} = 1.95\ 10^{-30}$ cm^2 et la probabilité pour qu'une particule α soit diffusée par la cible et détectée par D est alors donnée par $n.\ell.\frac{d\sigma}{d\Omega} = 1.17\ 10^{-11}$.
D'où, environ "une" parmi 10^{11} particules α incidentes est détectée sous ces conditions expérimentales.
Il est bien évident que l'interprétation classique (loi de Rutherford) de la section efficace différentielle de choc, sous forme d'une aire de contour bien déterminé, disparaît en mécanique quantique, car la notion de trajectoire n'a alors plus de sens. Elle ne subsistera, et les relations ci-dessus ne resteront applicables, que dans la mesure où l'on pourra négliger l'indétermination quantique, c'est-à-dire, lorsqu'il sera possible de représenter la particule par un paquet d'onde de dimensions suffisamment petites pour que la variation $V(r)$ à l'intérieur de celui-ci soit négligeable vis-à-vis de $V(r)$ lui-même :

$$\left|\frac{\partial V}{\partial \vec{r}}.\Delta\vec{r}\right| \ll V(r) \qquad \text{(VIII.24)}$$

Cette condition n'est pas réalisée lorsque la particule traverse une région où $V(r)$ subit une variation suffisamment brusque, voire discontinue. Ainsi la diffusion par une sphère

dure ne pourra jamais être traitée de façon complète classiquement, comme le montre l'exercice 2 ci-dessous. En effet, si l'énergie des particules incidentes est suffisamment élevée, la plupart d'entre elles subiront bien une réflexion spéculaire classique sur la sphère dure, mais, par contre, celles qui la raseront d'assez près seront nécessairement diffractées selon les lois de la théorie ondulatoire (Shadow scattering).

Exercice 2 : Réflexion spéculaire par une "sphère dure"
On considère la diffusion de particules par une sphère impénétrable de rayon R. Déterminez la section efficace différentielle et la section efficace totale.
Suggestion :
Etudiez la trajectoire classique présentée par la figure VIII.7. Les particules incidentes subissent une réflexion sur un plan tangent à la sphère dure et avec un angle incident α_{inc} égal à l'angle de réflexion $\alpha_{\text{ref}} = \alpha$, d'où le nom de réflexion spéculaire.

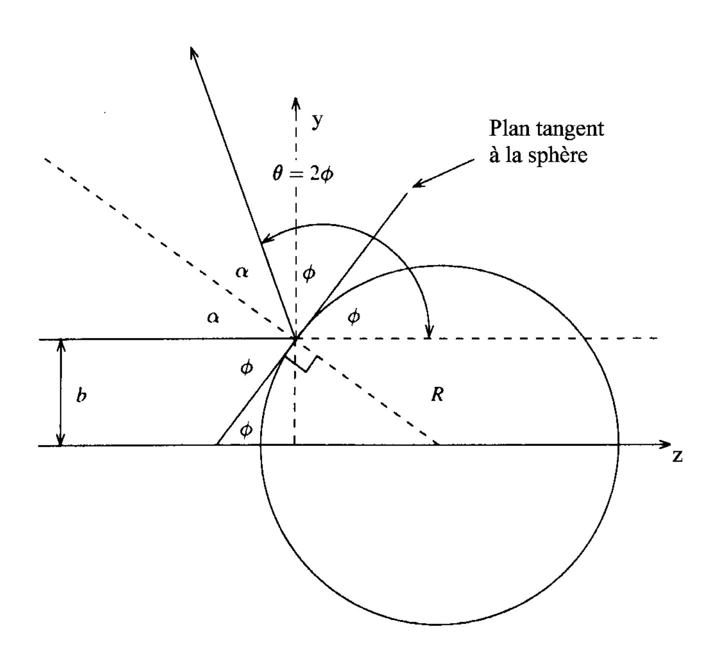


Figure VIII.7 : *Réflexion spéculaire par une sphère dure.*

Dans le plan $y - z$, on a :

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \tan(\phi) = \sqrt{\frac{R^2 - b^2}{b}}$$

Nous pouvons en déduire la relation suivante entre le facteur d'impact b et l'angle de θ :

$$b(\theta) = R\cos\frac{\theta}{2}$$

En se servant des équations (VIII.10) et (VIII.12)

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{\pi R^2}{2} \sin\theta$$

d'où

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{R^2}{4}$$

et finalement on obtient pour la section efficace totale :

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \pi R^2$$

qui est justement la section transversale de la sphère qui se présente à la particule incidente lors de la collision avec la sphère impénétrable. Nous remarquons également que dans le cas du "diffuseur sphérique" la section efficace différentielle est bien indépendante de θ, encore dite "isotrope". Ceci ne sera plus le cas pour une surface ellipsoïdale (voir fig VIII.8) :

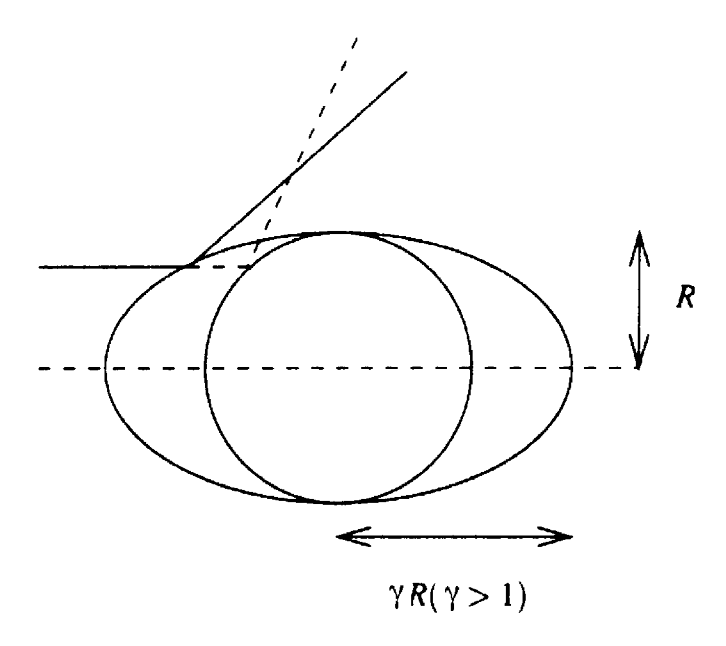


Figure VIII.8 : *Collision sur une cible ellipsoïdale : γ est le paramètre d'excentricité.*

$$x^2 + y^2 + \frac{z^2}{\gamma^2} = R^2$$

d'où

$$b(\theta) = \frac{R}{\sqrt{1 + \gamma^2 \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}}$$

et

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{R^2}{4}\left[\frac{2\gamma}{1+\gamma^2+(1-\gamma^2)\cos(\theta)}\right]$$

La figure VIII.9 montre bien que la diffusion en avant ou en arrière est alors prédominante suivant que le paramètre d'excentricité γ est supérieur ou inférieur à 1.

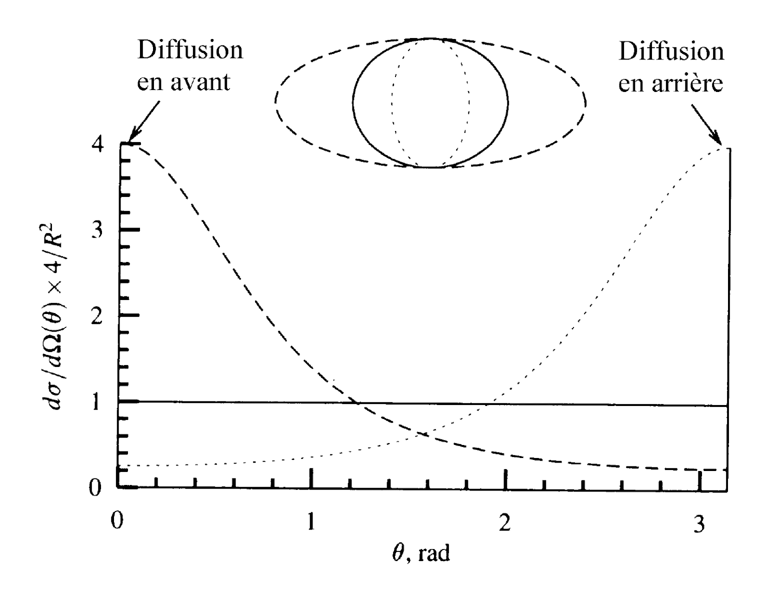


Figure VIII.9 : *Dépendance angulaire d'une section efficace différentielle pour diverses formes ellipsoïdales. Cette figure illustre une forme sphérique ou $\gamma = 1$ (trait continu) et une forme ellipsoïdale avec $\gamma > 1$ (trait interrompu) et $\gamma < 1$ (trait en pointillés)*

VIII.2.4 Section efficace totale de collision

Le nombre total de particules déviées par seconde par le diffuseur élémentaire est déterminé par le courant de particules incidentes $\vec{j}$ et la section efficace totale de collision :

$$\sigma = \int_{4\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega}\, d\Omega = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta \; d\theta \; d\varphi \tag{VIII.25}$$

Celle-ci n'est pas toujours définie, car, si l'expression $(d\sigma/d\Omega)\sin\theta$ est toujours finie pour toute valeur finie de l'angle de déflexion θ, elle peut néanmoins fort bien présenter une signularité non intégrable en $\theta = 0$. Il sera alors impossible, tant théoriquement qu'expérimentalement, de séparer les particules diffusées de celles qui ne le sont pas.
L'examen du cas classique clarifie immédiatement la situation. La section efficace totale est alors généralement égale à la section géométrique de la région dans laquelle le potentiel diffère de zéro. Un potentiel continu et décroissant, même très rapidement, pour les grandes distances, conduit donc toujours classiquement à une section efficace totale

infinie : les particules qui passent, même très loin, sont toujours quelque peu déviées ; le nombre de particules diffusées est donc égal au nombre de particules incidentes qui, pour un courant $\vec{j}$ donné, devient infini lorsque la largeur du faisceau incident croît indéfiniment (cas idéal).
Dans le cas quantique, la section efficace totale reste finie sous des conditions moins restrictives : il suffit que le potentiel décroisse plus vite que $1/r$.
Or, il semblerait à première vue que l'on puisse se rapprocher d'autant que l'on veut du cas classique en prenant des paquets d'onde suffisamment petits, ce qui impliquerait seulement que l'énergie des particules soit suffisamment élevée. On peut voir cependant que, pour de tels potentiels, l'approximation classique ne s'applique jamais pour les petits angles. En effet, pour que cette approximation soit valable, il faut que l'incertitude sur une composante transversale de l'impulsion soit petite vis-à-vis de l'impulsion transversale reçue du diffuseur :

$$\Delta p_y \ll p \sin\theta \qquad \text{(VIII.26)}$$

Il s'en suit que le diamètre transversal du paquet d'onde obéit alors à la relation

$$\Delta y \gg \frac{\hbar}{p\ sin\theta} \qquad \text{(VIII.27)}$$

et, pour que l'incertitude relative sur la force moyenne appliquée au paquet d'onde soit négligeable, il faut que

$$|\text{grad}V(r)|.\Delta y \ll |V(r)| \qquad \text{(VIII.28)}$$

c'est-à-dire :

$$\left|\frac{1}{V(r)}\text{grad}\ V(r)\right| \ll \frac{p\sin\theta}{\hbar} \qquad \text{(VIII.29)}$$

Or, pour les petits angles,

$$p\sin\theta \sim \frac{r}{v}|\text{grad}V(r)| \qquad \text{(VIII.30)}$$

Par suite, il faut que,

$$V(r) \gg \frac{\hbar p}{m}.\frac{1}{r} \qquad \text{(VIII.31)}$$

relation qui ne peut être vérifiée au-delà d'une certaine distance si $V(r)$ décroît plus vite que $\frac{1}{r}$.
Ce raisonnement montre seulement que les sections différentielles de diffusion classique et quantique peuvent différer pour de tels potentiels ; il ne prouve pas que la section totale quantique est finie, ce que seule l'intégration de l'équation de Schrödinger permet d'établir.

VIII.3 *Traitement stationnaire*

VIII.3.1 Onde stationnaire de diffusion

Supposons tout d'abord qu'il n'y ait pas de diffuseur et que la grêle de particules incidentes d'énergie E et d'impulsion $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ s'étende à tout l'espace et possède une densité uniforme ρ.
A condition de prendre quelques précautions[1], le mouvement de ces particules peut alors être représenté par l'onde plane $\sqrt{\rho}\ e^{i\vec{k}.\vec{r}}$.
Si nous introduisons le diffuseur, il faudra ajouter à cette onde plane une certaine onde diffusée. En supposant $\rho = 1$ pour alléger l'écriture, la solution correspondante de l'équation de Schrödinger

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + U(r) \right\} \ \psi = E\psi \tag{VIII.32}$$

est donc de la forme

$$\psi^+_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}} + \psi_{\text{diff.}}(\vec{r})$$

A grande distance du diffuseur, on a asymptotiquement

$$\psi^+_{\vec{k}}(\vec{r}) \sim e^{i\vec{k}.\vec{r}} + f(\theta, \varphi).\frac{e^{ikr}}{r} \tag{VIII.33}$$

comme le montre la figure VIII.10.

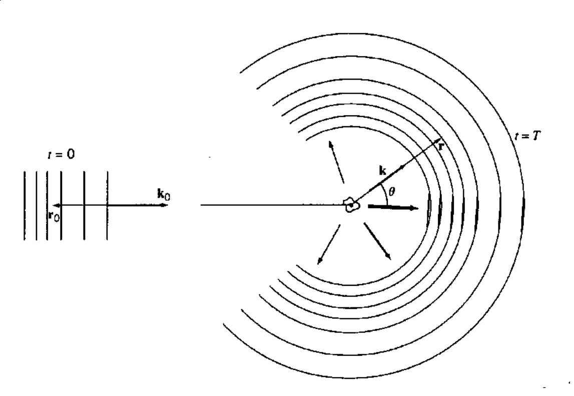


Figure VIII.10 : *Diffusion d'un paquet d'ondes planes incidentes d'impulsion moyenne* $\hbar\vec{k}_0$

[1]Un tel procédé n'est en effet pas entièrement rigoureux puisqu'une telle onde n'est pas normable : on sort ainsi du cadre mathématique de l'espace de Hilbert et du cadre physique de la théorie d'une particule. Mais il est simple, intuitif et les résultats auxquels nous serons ainsi conduits seront justifiés par la méthode des paquets d'onde développée au chapitre II. Car, en réalité, au temps $t = 0$ (voir figure VIII.6) $\Psi(\vec{r})$ devrait sécrire $\Psi(\vec{r}, 0) = N \int \phi(\vec{K})\ \exp\ [i\vec{k}.(\vec{r} - \vec{r}_0)\ d\vec{k}]]$, où $\phi(\vec{k})$ est une fonction de $\vec{k}$ centrée autour de l'impulsion moyenne $\hbar\vec{k}_0$.

Pour le voir, remarquons qu'expérimentalement le faisceau incident n'est pas infiniment large, ainsi que nous venons de le supposer ; les collimateurs lui fixent une largeur finie qui, bien que macroscopiquement très faible, reste néanmoins très grande vis-à-vis de la longueur d'onde. Nous nous trouvons donc dans les mêmes conditions que lorsque l'on passe de l'optique ondulatoire à l'optique géométrique : le faisceau incident prend une forme pratiquement cylindrique. L'onde incidente est alors pratiquement plane et égale à $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ à l'intérieur du faisceau et elle s'évanouit en dehors de celui-ci. Quant à l'onde diffusée, elle subsiste pratiquement inchangée si le diffuseur, qui en constitue la source, est placé dans le faisceau incident ; sinon, elle disparaît. Le placement des collimateurs a donc pour effet de séparer spatialement les ondes incidente et diffusée, sauf dans la direction "en avant", $\theta = 0$, pour laquelle la séparation est toujours impossible.
La situation est illustrée par la figure VIII.11.
Il est clair, dans ces conditions, que l'onde diffusée prend asymptotiquement la forme indiquée ci-dessus, du moins dans le cas d'un potentiel à rayon limité ou à décroissance rapide. Ce raisonnement est plus intuitif que rigoureux ; nous en admettrons la conclusion qui a pu être démontrée dans des cas assez généraux.

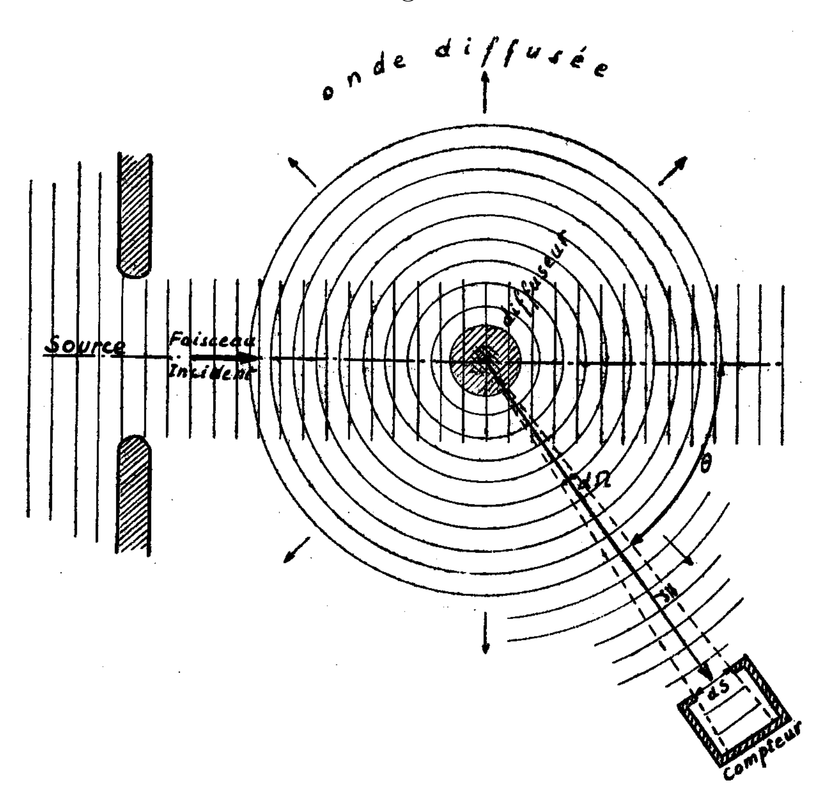


Figure VIII.11 : *Diffusion d'un paquet d'ondes planes incidentes d'impulsion moyenne* $\hbar\vec{k}$

Nous allons maintenant appliquer à ces deux ondes séparément la formule[2]

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2mi}\left\{\psi^*(\vec{r})\nabla\psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r})\nabla\psi^*(\vec{r})\right\} \tag{VIII.34}$$

donnant la valeur du courant probable de particules.
Si l'on se place dans le faisceau incident, loin avant le diffuseur, $\psi_{\text{diff.}}$ n'apporte qu'une contribution négligeable et l'on trouve

$$\vec{j}_{\text{inc.}}(\vec{r}) = \left|e^{i\vec{k}.\vec{r}}\right|^2 \frac{\hbar\vec{k}}{m} = \vec{v} \tag{VIII.35}$$

qui est bien de la forme classique $\rho\vec{v}$, où $\rho = 1$ est la densité probable de particules dans le faisceau incident et $\frac{\vec{p}}{m} = \vec{v}$ leur vitesse.
Le même calcul effectué à la fenêtre d'entrée du compteur fournit l'expression

$$\vec{j}_{\text{diff.}} = \frac{\vec{r}}{r}\left|\psi_{\text{diff.}}\right|^2 \frac{\hbar k}{m} \sim \frac{\vec{r}}{r}\left|\frac{f(\theta,\varphi)}{r}\right|^2 v \tag{VIII.36}$$

qui admet une interprétation classique analogue. Le nombre de particules traversant la section ds de cette fenêtre, qui sous-tend un angle solide $d\Omega = ds/r^2$, est donc :

$$d\mathcal{N} = j_{\text{diff.}}ds = v\left|f(\theta,\varphi)\right|^2 d\Omega \tag{VIII.37}$$

La section efficace différentielle de diffusion a donc pour expression :

$$d\sigma = \left|f(\theta,\varphi)\right|^2 d\Omega \tag{VIII.38}$$

La solution du problème quantique de diffusion revient donc à rechercher le comportement asymptotique d'une solution convenable $\psi(\vec{r})$ de l'équation de Schrödinger, sachant que nous sommes maintenant intéressés par les particules non liées et par le spectre continu des énergies associées à ces particules.$\psi_{(\vec{r})}$ et $\nabla\psi_{(\vec{r})}$ doivent bien entendu satisfaire aux conditions habituelles d'uniformité et de continuité (sauf éventuellement en $r = 0$ où $\psi_{(\vec{r})}$ doit seulement rester fini, si $V(r)$ est singulier en ce point).
Afin de déterminer la section efficace différentielle de diffusion, il nous reste donc à trouver une solution pour l'amplitude de diffusion $f(\theta,\varphi)$ en fonction de l'énergie incidente et de la forme du potentiel de diffusion[3].

[2]Voir Chapitre II.

[3]Pour certains auteurs, c'est l'expression $d\sigma/d\Omega$ qui est appelée section efficace différentielle ; nous préférons, dans ce cas, ajouter l'adjectif unitaire pour rappeler qu'il s'agit ici d'une section efficace par unité d'angle solide et pour éviter la confusion avec $d\sigma$. D'autre part, $d\sigma/d\Omega$ est souvent notée $\sigma(\theta,\varphi)$ alors même que la section totale reste désignée par σ ou $\sigma_{\text{tot.}}$; nous avons écarté ces notations, pourtant fort répandues, afin d'éviter toute confusion.

VIII.3.2 Equation intégrale de la diffusion et solution "approchée" : "Approximation de Born"

En vue de compléter la discussion du paragraphe VIII.3.1, il est nécessaire de montrer que le développement asymptotique décrit par l'expression (VIII.33) existe et est bien solution de l'équation de Schrödinger (VIII.32) relative aux états non liés et pour grandes valeurs de r.
En posant $k^2 = 2mE$, nous pouvons encore écrire l'équation (VIII.32) sous la forme :

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\vec{r}) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) V(\vec{r})\ \psi(\vec{r}) \qquad \text{(VIII.39)}$$

La solution générale de cette équation est donnée par l'équation intégrale[4]

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}\prime|}}{|\vec{r}-\vec{r}\prime|} V(\vec{r}\prime)\psi(\vec{r}\prime)\ d\vec{r}\prime \qquad \text{(VIII.40)}$$

qui porte le nom de "équation de Lippman-Schwinger".
Montrons que l'expression (VIII.40) est bien solution de (VIII.39) :
Pour cela, il suffit d'appliquer l'opérateur $\nabla^2 + k^2$ aux membres de gauche et de droite de l'équation (VIII.40).
D'une part,

$$(\nabla^2 + k^2)\ e^{i\vec{k}.\vec{r}} = [-(\vec{k})^2 + k^2]\ e^{i\vec{k}.\vec{r}} = 0$$

D'autre part, afin d'effectuer l'opération

$$(\nabla^2 + k^2)\ \left(\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}\prime|}}{|\vec{r}-\vec{r}\prime|}\right) \quad ,$$

notons que

$$\nabla^2\left(\frac{e^{ik.r}}{r}\right) = -k^2\left(\frac{e^{ik.r}}{r}\right) + e^{ikr}\nabla^2\left(\frac{1}{r}\right)$$

et comme

$$\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{1}{2\pi^2}\int d\vec{r}\frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{k^2}$$

d'où[5]

$$\nabla^2\left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi\delta(\vec{r})$$

---

[4]Une méthode mathématique plus générale pour obtenir l'équation (VIII.40) est la technique des fonctions de Green (voir cours de mathématique).

[5]En utilisant la définition de la transformée de Fourier $F(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\vec{k}\ e^{i\vec{k}\vec{r}}f(k)$ et la transformée inverse : $f(k) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int d\vec{r}\ e^{-i\vec{k}\vec{r}}F(r)$ et la représentation de la fonction delta de Dirac $\delta(\vec{r}-\vec{r}\prime) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}\ e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}\prime)}$

et

$$(\nabla^2 + k^2)\left(\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r\prime}|}}{|\vec{r}-\vec{r\prime}|}\right) = -4\pi\ e^{ik|\vec{r}-\vec{r\prime}|}\delta(\vec{r}-\vec{r\prime}) \qquad \text{(VIII.41)}$$

Par conséquent, nous avons bien :

$$\begin{aligned}(\nabla^2 + k^2)\Psi(\vec{r}) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2}(-4\pi)\int \delta(\vec{r}-\vec{r\prime})V(\vec{r\prime})d\vec{r\prime} \\ &= \frac{2m}{\hbar^2}V(r)\Psi(\vec{r})\end{aligned}$$

Or pour un observateur (détecteur) à une distance r, loin de la région d'action du potentiel de diffusion, on peut développer l'exponentielle dans la limite $|\vec{r}| \gg |\vec{r\prime}|$.

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r\prime}|}}{|\vec{r}-\vec{r\prime}|} \simeq \frac{e^{ikr}}{r}.e^{-ik\ \hat{r}.\vec{r\prime}} = \frac{e^{ikr}}{r}.e^{-i\vec{k\prime}.\vec{r\prime}} \qquad \text{(VIII.42)}$$

où $\hat{r} = \frac{\vec{r}}{r}$ et $\vec{k\prime} = k.\hat{r}$ est le vecteur d'onde de la particule diffusée dans la direction du détecteur.
D'où le développement asymptotique (pour grandes valeurs de r) de la solution générale (VIII.40) devient :

$$\Psi^*(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2}\left[\int e^{-i\vec{k\prime}.\vec{r\prime}}V(\vec{r\prime})\Psi(\vec{r\prime})d\vec{r\prime}\right]\frac{e^{ikr}}{r} \qquad \text{(VIII.43)}$$

qui est bien de la forme (VIII.33) avec

$$f(\theta,\varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\vec{k\prime}.\vec{r\prime}}V(\vec{r\prime})\Psi(\vec{r\prime})d\vec{r\prime} \qquad \text{(VIII.44)}$$

Nous constatons donc qu'une solution pour l'amplitude de diffusion $f(\theta,\varphi)$ nécessite la connaissance de la fonction d'onde $\Psi(\vec{r\prime})$ correspondant à une énergie déterminée du spectre continu.
En procédant par itérations successives, la solution pour $\Psi(\vec{r})$ peut s'écrire formellement :

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r\prime}) = \Psi^{(0)}(\vec{r}) &+ \int d\vec{r\prime}\ G(\vec{r},\vec{r\prime})\ V(\vec{r\prime})\ \Psi^{(0)}(\vec{r\prime}) \\ &+ \int d\vec{r\prime}\int d\vec{r\prime\prime}\ G(\vec{r},\vec{r\prime})\ V(\vec{r\prime})\ G(\vec{r\prime},\vec{r\prime\prime})\ V(\vec{r\prime\prime})\Psi^{(0)}(\vec{r\prime\prime}) + \ldots\ldots\end{aligned}$$

où

$$G(\vec{r},\vec{r}\prime) = -\frac{m}{2\pi\hbar}\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}\prime|}}{|\vec{r}-\vec{r}\prime|} \qquad \text{(VIII.45)}$$

et la solution d'ordre zéro $\Psi^{(0)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ c.-à-d. l'onde plane incidente, solution du problème en absence de potentiel de diffusion.
Lorsque le potentiel de diffusion est une faible perturbation par rapport à l'énergie de la particule incidente[6] on peut se limiter à la première itération et l'on obtient

$$f(\theta,\varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\vec{k}\prime.\vec{r}}V(\vec{r})\; e^{i\vec{k}.\vec{r}}d\vec{r} \qquad \text{(VIII.46)}$$

encore appelée "amplitude de diffusion dans la première approximation de Born".
On écrit généralement :

$$f(\theta,\varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\vec{q}.\vec{r}}V(\vec{r})\; d\vec{r} \qquad \text{(VIII.47)}$$

où $\vec{q} = \vec{k}\prime - \vec{k}$ porte le nom de vecteur d'onde de transfert. Dans le cas d'un potentiel central et pour des collisions élastiques $|\vec{k}| = |\vec{k}\prime|$ on a :

$$q^2 = (\vec{k}\prime - \vec{k})^2 = 2k^2 - 2\vec{k}\prime.\vec{k} = 4k^2.\sin^2\frac{\theta}{2}$$

comme le montre la figure VIII.12.

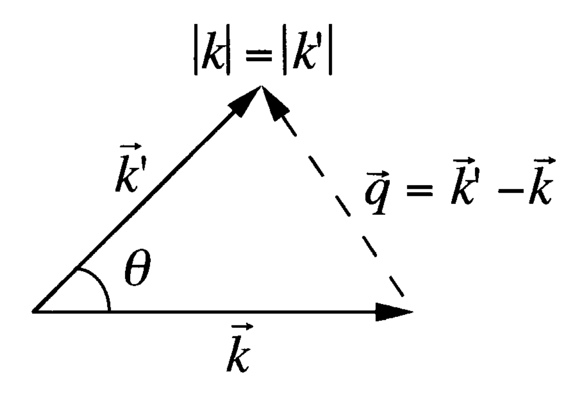


Figure VIII.12 : *Vecteurs d'onde incident $\vec{k}$, diffusé $\vec{k}\prime$ et transféré $\vec{q}$*

Il en résulte que l'impulsion de transfert $p = \hbar q$ où

$$q = 2k\;\sin\frac{\theta}{2} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}\sin\frac{\theta}{2} \qquad \text{(VIII.48)}$$

[6]Pour une discussion approfondie, voir par exemple D.S. Saxon, Introductory Quantum Mechanics, McGraw Hill (1968).

est le paramètre physique important qui caractérise le phénomène de diffusion. Il dépend non seulement de l'angle entre le vecteur d'onde de la particule incidente et celui de la particule diffusée mais également de l'énergie cinétique incidente E.
Dans le cas de collisions élastiques par un potentiel central $f(\theta,\varphi) = f(q)$ et choisissant la direction incidente comme axe polaire

$$\vec{q}.\vec{r} = q\ r\ \cos\theta$$
$$f_B(q) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int_0^\infty dr\ r^2\ V(r)\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^\pi d\theta \sin\theta\ e^{-iqr\cos\theta}$$
$$f_B(q) = -\frac{2m}{\hbar^2 q}\int_0^\infty dr\ r\ V(r)\ \sin(qr) \qquad \text{(VIII.49)}$$

Exercice 3 :
Montrez que le potentiel de Yukawa (potentiel coulombien écranté de portée $1/\alpha$) :

$$V(r) = V_0\frac{e^{-\alpha r}}{r}$$

fournit pour l'amplitude de diffusion dans l'approximation de Born :

$$f_B(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2}\frac{V_0}{q^2+\alpha^2} = -\frac{2mV_0}{\hbar^2}\frac{1}{4k^2\sin^2\frac{\theta}{2}+\alpha^2} \qquad \text{(VIII.50)}$$

Remarquons que dans le cas du potentiel coulombien entre une charge Z_1e et une charge Z_2e, on a $V_0 = Z_1Z_2|e|^2$ et $\alpha \to 0$. L'équation (VIII.38) fournit alors comme section efficace différentielle

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z_1Z_2|e|^2}{16E^2\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

qui est le résultat classique de Rutherford (VIII.23)

VIII.3.3 La règle d'Or de Fermi et l'approximation de Born

Il est facile de montrer que la règle d'Or de Fermi fournit le même résultat que la première approximation de Born.
En effet, le nombre de particules diffusées dans l'angle solide $d\Omega$ peut encore s'écrire :

$$dN = I_0\sigma(\theta,\varphi)d\Omega = \sum_f W_{i\to f}d\Omega \qquad \text{(VIII.51)}$$

où $W_{i\to f}$ représente la probabilité qu'une particule incidente d'énergie cinétique $E_i = \frac{\hbar^2k^2}{2\mu}$ subit une transition vers un état final (f) d'énergie $E_f = \frac{\hbar^2k'^2}{2\mu}$ à cause de la présence du

diffuseur (c.-à-d. d'un potentiel $V(r)$). Ici la somme est étendue à tous les états finaux possibles. La règle d'Or de Fermi nous conduit alors[7] à l'expression :

$$W_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|V(r)|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i) \qquad \text{(VIII.52)}$$

où les états non perturbés peuvent être représentés par les ondes planes

$$\varphi_i(\vec{r}) = \langle r|i\rangle = \frac{1}{V^{1/2}}e^{i\vec{k}.\vec{r}} \qquad \text{(VIII.53a)}$$

et

$$\varphi_f(\vec{r}) = \langle r|f\rangle = \frac{1}{V^{1/2}}e^{i\vec{k\prime}.\vec{r}} \qquad \text{(VIII.53b)}$$

normalisées dans un volume V.
Notons que la quantité

$$\langle i|V(r)|f\rangle = \frac{1}{V}\int d\vec{r}\ e^{i\vec{k}.\vec{r}}V(r)\ e^{-ik'\vec{r}} \qquad \text{(VIII.54)}$$

intervient également dans l'expression de $f(\theta,\varphi)$ (VIII.46).
En appliquant la règle d'Or de Fermi (VIII.52), la relation (VIII.51) conduit au résultat :

$$\sigma(\theta,\varphi) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{n}{I_0}.\frac{2\pi}{\hbar}\sum_f |\langle i|V(r)|f\rangle|^2\delta(E_f - E_i) \qquad \text{(VIII.55)}$$

où $I_0 = \frac{\hbar k}{\mu}\frac{n}{V}$ est le flux de particules incidentes et n le nombre de particules traversant par unité de temps une surface élémentaire perpendiculaire à $0z$ (voir Fig. VIII.2)
En tenant compte de la définition du vecteur de transfert d'impulsion

$$\hbar\vec{q} = \hbar\vec{k} - \hbar\vec{k\prime}$$

et de la sommation sur les états finaux

$$\text{avec} \qquad E_f = \frac{\hbar^2 k\prime^2}{2\mu}$$

$$\text{et} \qquad E_i = \frac{\hbar^2 k}{2\mu}$$

On obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{\mu}{\hbar^2}\right)^2|V_q|^2 \qquad \text{(VIII.56)}$$

[7]Voir Chapitre VI.

avec

$$|V_q|^2 = \left(\frac{4\pi}{q}\right)^2 \left|\int_0^\infty dr\ V(r)\sin(qr)\right|^2 \quad \text{(VIII.57)}$$

ce qui conduit bien à la même expression (VIII.49) pour l'amplitude de diffusion $f_B(q)$.

VIII.3.4 Méthode des ondes partielles

Jusqu'à présent nous nous sommes concentrés sur la détermination de l'amplitude de diffusion $f_B(q)$ dans le cadre d'une méthode itérative (paragraphe VIII.3.2) et nous avons montré que la théorie de perturbation conduisait au même résultat pour $f_B(q)$. Dans ce paragraphe, nous développons une méthode non pertubative qui part de la solution $\Psi(\vec{r})$ de l'équation de Schrödinger relative au spectre continu en présence d'un potentiel central $V(|\vec{r}|)$.
Nous cherchons alors la forme asymptotique ($r >> 0$) de $\Psi(\vec{r})$ qui conduit au développement asymptotique $\Psi^{(+)}(r)$ (VIII.33) et en déduisons une expression pour l'amplitude de diffusion $f(\theta)$. Pour la commodité de l'écriture, choisissons l'axe de référence Oz (axe polaire) parallèle au vecteur d'onde incident $\vec{k}$ et passant par le centre diffuseur :

$$\Psi^{(+)}(\vec{r}) = e^{ikz} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{(VIII.58)}$$

Or, l'onde incidente correspond à $L_Z = 0$ et peut être représentée par le développement de Rayleigh[8]

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\ i^\ell\ j_\ell(kr)\ P_\ell(\cos\theta) \quad \text{(VIII.59)}$$

où la fonction de Bessel sphérique

$$j_\ell(kr) = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{\sqrt{k.r}}J_{\ell+1/2}(kr) \quad \text{(VIII.60)}$$

est une solution, régulière à l'origine, de l'équation radiale[9]

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right\}\ \mu_\ell(r) = k^2\mu_\ell(r) \quad \text{(VIII.61)}$$

[8] Voir, par exemple, Abramowitz and Stegun (1964) ; K. Gottfried, Quantum Mechanics, W.A. Benjamin (1966).

[9] En effet, cette équation se ramène à l'équation de Bessel d'ordre $\ell + \frac{1}{2}$:

$$\frac{d^2v_\ell}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{dv_\ell}{d\rho} + \left\{1 - \frac{(\ell+1/2)^2}{\rho^2}\right\}\ v_\ell = 0$$

si l'on pose $kr = \rho$ et $\mu_\ell = v_\ell.\rho^{-1/2}$.

De même, l'onde diffusée correspond à $L_Z = 0$ puisqu'il y a conservation du moment angulaire[10] et la solution est symétrique de révolution autour de Oz.
La figure VIII.13 montre clairement que $j_\ell(kr)$ reste petit jusque $kr \sim \ell$ et oscille pour $kr > \ell$. Ces oscillations s'atténuent pour $kr \to \infty$ et la limite asymptotique de la solution régulière à l'origine vaut :

$$j_\ell(kr) \sim \frac{\sin\left(kr - \ell\frac{\pi}{2}\right)}{kr} \qquad \text{(VIII.62)}$$

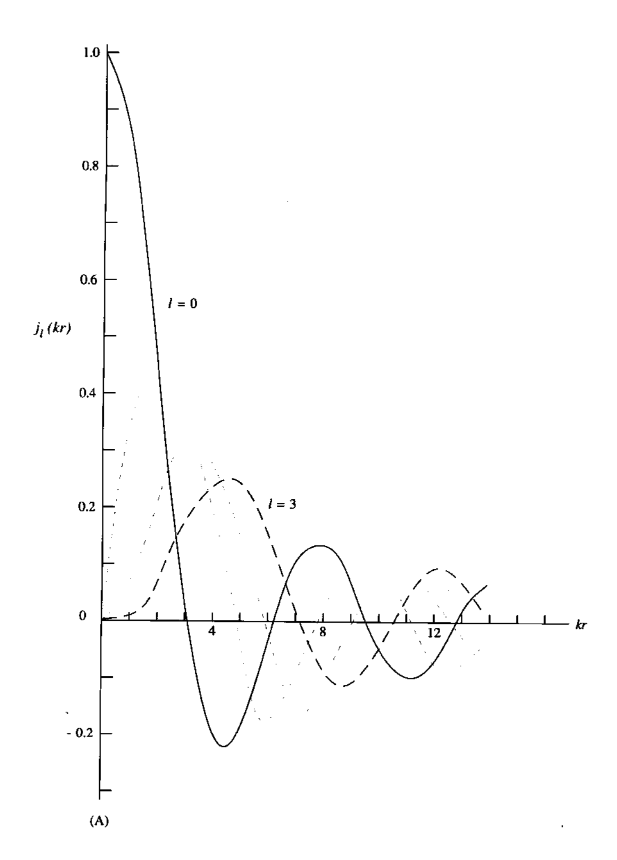


Figure VIII.13 : *Fonction de Bessel sphérique $j(kr)$:*
Le comportement asymptotique se manifeste lorsque $kr \geq \ell$.

Par conséquent, lorsqu'une onde plane (particule incidente) arrive dans la région d'action du potentiel $V(r)$ (du diffuseur), il y aura toujours une onde partielle (c.-à-d. une onde correspondant à une valeur de ℓ) qui, dans le rayon d'action du diffuseur, ne sera pas affectée par le potentiel $V(r)$ car le $j_\ell(kr)$ correspondant est presque égal à zéro. En conséquence, si l'on diminue l'énergie incidente $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$, de moins en moins d'ondes partielles contribuent au phénomène de diffusion.

[10] Ceci est particulièrement évident dans le traitement temporel car, initialement, le paquet d'onde est constitué d'ondes incidentes seules et finalement d'ondes diffusées seules.

Nous devons maintenant établir la liaison entre la forme asymptotique (VIII.58) valable dans la région $r > R$, où $V(r) \simeq 0$ et la solution régulière à l'origine et relative à une particule soumise à un potentiel central $V(r)$ dans la région $r < R$:

$$R_{\ell,k}(r)Y_\ell(\theta,\varphi) = \frac{\mu_{\ell.k}(r)}{r} Y_\ell^{m_\ell}(\theta,\ell) \qquad \text{(VIII.63)}$$

Cette onde est une fonction propre de $\widehat{H}, \widehat{L}^2$ et $\widehat{L}_Z$ et dont les fonctions radiales $R_{\ell,k}(r)$ et $\mu_{\ell,k}(r)$ sont respectivement solutions des équations différentielles

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right\} + V(r) \right] R_{\ell,k} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \, R_{\ell,k}(r) \qquad \text{(VIII.64)}$$

et

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar} \, V(r) - k^2 \right] \mu_{\ell,k}(r) = 0 \qquad \text{(VIII.65)}$$

où on impose (dans la plupart des problèmes de diffusion rencontrés[11]) que la fonction $R_{\ell,k}(r)$ reste finie en $r = 0$, c.-à-d. que

$$\mu_{\ell,k}(r) = 0 \quad \text{en} \quad r = 0 \qquad \text{(VIII.66)}$$

Les deux solutions (VIII.58, VIII.63) doivent avoir même valeur et même dérivée normale sur la sphère (c.-à-d. en $r = R$). Remarquons que ce problème se transpose intégralement pour chaque onde partielle séparément, puisque chacune satisfait isolément à l'équation de Schrödinger.

On peut montrer[12] que la solution générale du problème de Schrödinger pour $r > R$ ($V(r) = 0$ dans l'équation VIII.64) est une combinaison linéaire de la fonction de Bessel $j_\ell(kr)$ (solution régulière en $r = 0$) et d'une fonction de Neuman $n_\ell(kr)$ (solution irrégulière en $r = 0$) :

$$R_{\ell,k}(r) = A_\ell \, j_\ell(kr) \quad + \quad B_\ell n_\ell(kr) \qquad \text{(VIII.67)}$$

où les fonctions $j_\ell(kr)$ et $n_\ell(kr)$ sont des combinaisons linéaires de $\sin(kr)$ et $\cos(kr)$ dont les coefficients sont des polynômes en $1/(kr)$. Ainsi on a :

$$j_0(kr) = \frac{\sin kr}{kr} \quad ; \quad n_0(kr) = -\frac{\cos kr}{kr}$$

$$j_1(kr) = \frac{\sin kr}{(kr)^2} - \frac{\cos kr}{kr} \quad ; \quad n_1(kr) = -\frac{\cos kr}{(kr)^2} - \frac{\sin kr}{kr}$$

[11] La condition aux limites imposée en $r = 0$ dépend en toute généralité du potentiel $V(r)$.

[12] Voir par exemple : E. Merzbacher, Quantum Mechanics (3ème édit., John Wiley, 1998, p.256).

La forme asymptotique ($kr \to \infty$) de l'expression (VIII.66) est donnée par :

$$R_{\ell,k}(r) \approx A_\ell \frac{\sin(kr - \ell\,\pi/2)}{kr} - B_\ell \frac{\cos(kr - \ell\,\pi/2)}{kr} \tag{VIII.68}$$

Rappelons que pour $V(r) = 0$, la condition aux limites en $r = 0$ doit exclure la solution irrégulière et on devrait poser $B_\ell = 0$ pour toutes valeurs de ℓ. Par conséquent, B_ℓ est une mesure de l'intensité diffusée par rapport à A_ℓ qui caractérise l'intensité incidente. La détermination du rapport B_ℓ/A_ℓ nécessite la résolution numérique de l'équation (VIII.64), tenant compte des conditions aux limites en $r = 0$ et $r = R$. Cependant une méthode très élégante et utile consiste à introduire un paramètre δ_ℓ par la relation

$$\frac{B_\ell}{A_\ell} = -\tan\delta_\ell \tag{VIII.69}$$

où δ_ℓ est réel et s'annule pour toutes valeurs de ℓ lorsque $V(r) = 0$. Remarquons que la solution asymptotique (VIII.68) s'écrit alors

$$R_{\ell,k}(r) = \frac{\sin(kr - \ell\pi/2 + \delta_\ell)}{kr} \tag{VIII.70}$$

ce qui montre clairement que δ_ℓ est une mesure du "déphasage" (phase shift) par rapport à la solution en absence du potentiel de diffusion.
Chaque δ_ℓ est évidemment une fonction de l'énergie incidente c.-à-d. de l'impulsion $\hbar\vec{k}$ de la particule incidente.
Il est alors plus commode (et plus physique) d'exprimer la fonction radiale $R_{\ell,k}(r)$ comme une combinaison linéaire des fonctions

$$h_\ell^\pm(kr) = j_\ell(kr) \pm i\, n_\ell(kr) \tag{VIII.71}$$

Ces fonctions présentent l'avantage de constituer respectivement des ondes entrantes et sortantes. La première (ingoing wave) correspond à un flux de particules se dirigeant vers le diffuseur et la deuxième (outgoing wave) à un flux égal de particules s'en éloignant, les deux flux possédant le même moment angulaire. Or, il est évident que seules les ondes sortantes peuvent intervenir dans l'onde diffusée.
Ceci nous amène à décomposer l'onde incidente e^{ikz} et l'onde totale $\Psi(r)$, chacune en deux parties : l'une entrante et l'autre sortante. Pour l'onde incidente le développement de Rayleigh (VIII.59) s'écrit encore :

$$\begin{aligned} e^{ikz} &= \frac{1}{2}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\, i^\ell h_\ell^-(kr)\, P_\ell(\cos\theta) \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\, i^\ell h_\ell^+(kr)\, P_\ell(\cos\theta) \end{aligned} \tag{VIII.72}$$

Il est d'autre part bien évident que la partie entrante de l'onde totale $\Psi(r)$ est la même que celle de l'onde incidente, puisque l'onde diffusée, différence de ces deux ondes, est purement sortante ; cette partie entrante correspond d'ailleurs à des particules qui n'ont pas encore atteint le diffuseur ; il est donc normal que celui-ci n'ait pu modifier leur mouvement.
Par ailleurs, chaque onde partielle sortante doit avoir la même amplitude que l'onde entrante correspondante. Mathématiquement, ceci provient du fait que $h_\ell^-(kr)$ et $h_\ell^+(kr)$ sont conjuguées complexes et que $R_{\ell,k}(r)$ obéissant à une équation différentielle réelle, est elle-même réelle, sauf un éventuel facteur complexe constant. Physiquement, cette égalité des amplitudes signifie qu'en raison de la conservation du moment angulaire, les flux entrant et sortant des particules, douées du même ℓ, ont même valeur.
On a donc :

$$\begin{aligned}\Psi(r) &= \frac{1}{2}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\; i^\ell h_\ell^-(kr)\; P_\ell(\cos\theta)\\ &+\frac{1}{2}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\; i^\ell e^{i\delta_\ell} h_\ell^+(kr)\; P_\ell(\cos\theta)\end{aligned} \tag{VIII.73}$$

où les angles δ_ℓ sont indépendants de r.
Par suite, l'onde diffusée a pour expression

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{diff}} &= \Psi(r) - e^{ikz}\\ &= \frac{1}{2}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\; i^\ell (e^{i\delta_\ell}-1) h_\ell^+(kr)\; P_\ell(\cos\theta)\end{aligned} \tag{VIII.74}$$

En remplaçant alors $h_\ell^+(kr)$ par son développement pour $r \to \infty$, on trouve :

$$\Psi_{\text{diff}} = \frac{1}{2i}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\; i^\ell \frac{e^{i(kr-\ell\,\pi/2)}}{kr}(e^{2i\delta_\ell}-1)P_\ell(\cos\theta) + O\left(\frac{1}{z^2}\right) \tag{VIII.75}$$

Par suite, en identifiant avec la forme asymptotique (VIII.33) :

$$f_k(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)(e^{2i\delta_\ell}-1)P_\ell(\cos\theta) \tag{VIII.76}$$

En conclusion, notre analyse en ondes partielles (ondes correspondant aux différentes valeurs de ℓ) de l'amplitude de diffusion nous a permis d'obtenir une expression de cette dernière en fonction de l'angle de déphasage $\delta_\ell(k)$, paramètre physique qui dépend des conditions aux limites comme nous allons le montrer dans la suite.
Comme le potentiel de diffusion $V(r)$ est important en $r = 0$ et décroît si r augmente, nous pouvons nous attendre à ce que les moments angulaires associés aux petites valeurs de ℓ

contribuent surtout au processus de diffusion. Or ces valeurs correspondent classiquement aux petites valeurs du paramètre d'impact b

$$b = \ell \frac{\hbar}{p} = \frac{\ell}{k} \tag{VIII.77}$$

D'où, lorsque le paramètre d'impact dépasse le rayon d'action R du potentiel de diffusion c.-à-d. si $\ell > k.R$, les valeurs de δ_ℓ correspondantes contribuent très peu au phénomène de diffusion.
Par ailleurs, lorsque $kR << 1$, c.-à-d. à basse énergie, les ondes incidentes de grande longueur d'onde ne subissent pratiquement pas l'influence du diffuseur et uniquement δ_ℓ contribue car l'amplitude de diffusion ne dépend pratiquement pas de l'angle θ.
La relation (VIII.76) conduit alors à l'expression suivante pour la section efficace différentielle de diffusion :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= |f(\theta,\varphi)|^2 \\ &= \frac{1}{k^2} |\sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{id_\ell} \sin\delta_\ell P_\ell(\cos\theta)|^2 \end{aligned} \tag{VIII.78}$$

Lorsque la forme du potentiel de diffusion n'est pas connue, on procède généralement à une étude empirique du déphasage en fonction de l'énergie incidente à partir des valeurs mesurées des sections efficaces différentielles de diffusion.
Enfin, si l'on tient compte des relations d'orthogonalité et de normalisation des polynômes de Legendre :

$$\int_0^\pi P_\ell(\cos\theta)\; P_{\ell'}(\cos\theta) \sin\theta \; d\theta = \frac{\delta_{\ell\ell'}}{2\ell+1}$$

la section efficace totale de diffusion s'écrit immédiatement :

$$\sigma = \int |f(\theta,\varphi)|^2 d\Omega = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_\ell$$

avec

$$\sigma_\ell = (2\ell+1) \frac{4\pi}{k^2} \sin^2\delta_\ell$$

Ainsi la section efficace totale est une somme de sections efficaces partielles par suite de l'orthogonalité des ondes partielles correspondantes. Il n'en est évidemment pas de même pour la section efficace différentielle qui est effectivement affectée par les interférences de ces ondes.

En tenant compte de (VIII.76), on peut encore écrire la section efficace totale de diffusion en fonction de la partie imaginaire de l'amplitude de diffusion :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k}\,\mathrm{Im}\,[f_k(0)] \quad , \tag{VIII.79}$$

relation[13] qui porte le nom de "théorème optique".
Enfin, on remarquera que l'onde partielle entrante $h_\ell^-(kr)$ apporte par seconde, au diffuseur, un nombre de particules égal à

$$\frac{\hbar}{2mi}\left\{h_\ell^+(kr)\frac{d}{dr}h_\ell^-(kr) - h_\ell^-(kr)\frac{d}{dr}h_\ell^+(kr)\right\}(2\ell+1)\int_0^\pi P_\ell^2(\cos\theta)2\pi\sin\theta\, d\theta$$

que l'on évalue aisément en prenant la forme asymptotique de $h_\ell^\pm(kr)$. On obtient ainsi un nombre de particules égal à celui qui frapperait la **section efficace partielle d'impact** :

$$\sigma_\ell^0 = (2\ell+1)\frac{\pi}{k^2}$$

Ce résultat, de caractère purement ondulatoire, est susceptible d'une interprétation intuitive simple, mais non rigoureuse, basée sur la conception classique de trajectoire : les particules incidentes de quantité de moment angulaire $\ell\hbar$ possédant un paramètre d'impact $\ell\hbar/p = \ell\hbar$, celles dont le moment serait compris entre $(\ell+1)\hbar$ et $\ell\hbar$ frapperaient une couronne circulaire de surface

$$\frac{\pi(\ell+1)^2}{k^2} - \frac{\pi\ell^2}{k^2} = (2\ell+1)\frac{\pi}{k^2}$$

On voit, d'autre part, que la section efficace partielle peut atteindre la valeur maximale $4(2\ell+1)\frac{\pi}{k^2} = 4\sigma^0\ell$ lorsque $\delta_\ell = (2\pi+1)\frac{\pi}{2}$. On dit dans ce cas qu'il y a résonance pour l'onde ℓ, ou, plus simplement, que l'on a affaire à une résonance s, p, $d, \ldots$ selon que $\ell = 0, 1, 2, \ldots$ Le facteur 4 provient des phénomènes de diffraction liés au caractère ondulatoire des particules en interaction. En effet, dans ce cas, la présence du potentiel diffuseur $V(r)$ a pour effet de renverser le signe de l'onde sortante ℓ en lui superposant une onde sortante diffusée de signe opposé et d'amplitude double, transportant par conséquent quatre fois plus de particules[14].
Notons que la section partielle de diffusion ne dépend, à la résonnance, que de la longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ des particules incidentes et non des dimensions du diffuseur. Elle peut

[13] Voir note précédente.

[14] Ce résultat paradoxal, qui pourrait sembler violer la conservation du moment angulaire, résulte en fait des principes fondamentaux de la mécanique quantique. La décomposition, imposée par l'expérience, de l'onde totale en une onde incidente et une onde diffusée convient au dénombrement des particules déviées. Au contraire, la mesure du moment angulaire exigerait un autre dispositif expérimental et son interprétation nécessiterait une autre décomposition de $\Psi(r)$, en harmoniques sphériques ; or, ces deux décompositions sont incompatibles puisque $[\widehat{\vec{L}}, \widehat{\vec{r}}] \neq 0$. Cela ne nous empêche pas d'utiliser à bon escient les ondes partielles dans l'étude de la diffusion, mais il est bien évident que chaque onde partielle contribue à la fois à l'onde incidente et à l'onde diffusée, et il serait tout à fait inexact de dire que le nombre de particules de moment ℓ est égal à la somme des nombres de particules correspondant à chacune de ces deux contributions considérées isolément, puisque celles-ci ne sont pas orthogonales.

devenir considérable, à basse énergie, et l'on connaît, en physique nucléaire, des cas où la section efficace totale est quelque mille fois supérieure à la section géométrique.
A l'opposé, il peut arriver que l'une des sections efficaces partielles σ_ℓ s'annule du fait que $\delta_\ell = n\pi$; il y a alors transparence pour l'onde ℓ qui ne subit aucune diffusion. Or nous verrons qu'à très basse énergie σ se confond pratiquement avec σ_0, les autres σ_ℓ tendant vers zéro lorsque $p \to 0$.
Si, dans ces conditions, σ_0 s'annule pour une certaine énergie, la section totale deviendra alors négligeable et toute diffusion aura pratiquement disparu malgré la présence d'un potentiel diffuseur qui peut être considérable.
Ce phénomène paradoxal a été découvert expérimentalement par Ramsauer dans l'étude de la diffusion des électrons par un gaz noble : pour une certaine énergie, celui-ci semble devenir transparent et le faisceau d'électrons le traverse sans atténuation.
Signalons que la même méthode des ondes partielles peut être appliquée au cas où le diffuseur est susceptible de capturer la particule incidente. Dans ce cas, le rapport ν_ℓ des amplitudes des ondes ℓ sortante et entrante est en module inférieur à l'unité, la différence $1 - |\nu_\ell|^2$ représentant la fraction des particules de moment ℓ absorbée par le diffuseur.
On obtient ainsi les sections efficaces différentielle et totale de diffusion :

$$d\,\sigma_a = \frac{\pi}{k^2}|\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)(1-\nu_\ell)P_\ell(\cos\theta)|^2 d\,\Omega$$
$$\sigma_a = \frac{\pi}{k^2}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)|1-\nu_\ell|^2$$

et la section efficace de capture

$$\sigma_{\text{cap}} = \frac{\pi}{k^2}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)(1-|\nu_\ell|^2)$$

On remarquera qu'un centre purement absorbant, sans aucun potentiel diffuseur, ne donne pas seulement lieu à une capture, mais également à une diffusion. Si l'absorption est totale pour l'onde ℓ, les sections partielles correspondantes sont toutes deux égales à $(2\ell+1)\frac{\pi}{k^2}$.
Nous ne discuterons pas davantage cette question qui sort en fait de la théorie des collisions élastiques auquelle ce chapitre est consacré.

Calcul des déphasages

Il nous reste à raccorder convenablement les solutions intérieure et extérieure sur la sphère $r = R$ en exprimant que, pour chaque onde partielle :

$$R_{\ell,k}(R-0) = R_{\ell,k}(R+0)$$
$$R'_{\ell,k}(R-0) = R'_{\ell,k}(R+0)$$

En fait, l'égalité des dérivées logarithmiques

$$\frac{R'_{\ell,k}(R-0)}{R_{\ell,k}(R-0)} = \frac{R'_{\ell,k}(R+0)}{R_{\ell,k}(R+0)}$$

suffit pour déterminer le déphasage δ_ℓ, l'égalité des amplitudes pouvant toujours être satisfaite par la suite puisque l'équation de Schrödinger est linéaire.
Le rapport

$$\gamma_\ell(k) = \frac{R'_{\ell,k}(R-0)}{R_{\ell,k}(R-0)}$$

est une fonction de l'énergie qui peut être calculée en recherchant une solution, régulière en $r = 0$, de l'équation radiale : nous le supposons connu.
D'autre part,

$$\begin{aligned} R_{\ell,k}(r) &= (2\ell+1)i^\ell\{h_\ell^-(kr) + e^{2i\delta_\ell}h_\ell^+(kr)\} \\ &= (2\ell+1)i^\ell 2e^{i\delta_\ell}\{j_\ell(kr)\cos\delta_\ell - n_\ell(kr)\sin\delta_\ell\} \end{aligned}$$

La condition de raccord en $r = R$ s'écrit donc :

$$\frac{k[j'_\ell(kR)\cos\delta_\ell - n'_\ell(kR)\delta_\ell]}{j_\ell(kR)\cos\delta_\ell - n_\ell(kR)\sin\delta_\ell} = \gamma_\ell(k)$$

d'où on tire :

$$\tan\delta_\ell = \frac{k\ j'_\ell(kR) - \gamma_\ell n'_\ell(kR)}{k\ j_\ell(kR) - \gamma_\ell n_\ell(kR)}$$

Les déphasages sont ainsi fixés à un multiple de π près, ce qui détermine univoquement les facteurs de phase $e^{2i\delta_\ell}$ et, par suite, la section efficace différentielle de diffusion. Le problème est alors complètement résolu (pour autant que la convergence des développements soit assurée).